

SÉRIE A, N° 629.

N° D'ORDRE :
1365.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Robert PADOVA.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ANTHRANOL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 20 février 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER,	<i>Président.</i>
J. PERRIN,	} <i>Examineurs.</i>
BLAISE,	

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910



SÉRIE A, N° 629.

N° D'ORDRE :
1365.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. Robert PADOVA.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ANTHRANOL.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 25 février 1910, devant la Commission d'Examen.

MM. HALLER, *Président.*
J. PERRIN, *Examineurs.*
BLAISE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1910

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL, Professeur.	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX.....	Géométrie supérieure.
Professeurs honoraires.	L. TROOST.	
	CH. WOLF.	
	J. RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	Y. DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	KÖNIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN.....	Géographie physique.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
Professeurs.....	JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	H. LE CHATELIER.....	Chimie.
	GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale.
	CAULLERY.....	Zool. (Evolution des êtres organisés).
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	MARCHIS.....	Aviation.
	N.....	Physique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comp.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
	MICHEL.....	Minéralogie.
Professeurs adjoints...	G. PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	LÉON BERTRAND.....	Géologie.
	RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
	COTTON.....	Physique.
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

M. A. HALLER,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Hommage respectueux.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE
DE
MA MÈRE.

A MON PÈRE.

Hommage d'affection.

PREMIÈRE THÈSE.

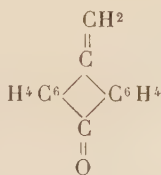
CONTRIBUTION

A

L'ÉTUDE DE L'ANTHRANOL.

INTRODUCTION.

Ce travail a eu pour objet principal la préparation et l'étude de dérivés de la méthylèneanthraquinone ou méthylèneanthrone



Nous nous sommes attachés à obtenir des composés, substitués dans le groupement CH^2 par des noyaux benzéniques simples, ou substitués eux-mêmes.

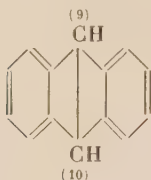
On admet, depuis longtemps déjà, que la propriété d'être coloré est liée chez un composé benzénique à la présence du complexe paraquinonique dans sa formule. Ceci résulte de l'étude des rapports de la constitution chimique, et de la coloration des composés organiques.

Des travaux très nombreux et importants entrepris ces dernières années ont permis de préparer des dérivés arylés de la méthylènequinone, et ont amené à la connaissance exacte des relations qui existent entre les groupements fonctionnels et la coloration de ces corps dans la série du di- et du triphénylméthane.

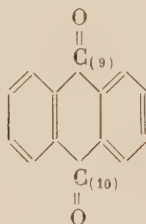
Tandis que la quinone benzénique est nettement colorée en jaune, on peut sans difficulté, par quelques cristallisations, obtenir de l'anthraquinone incolore. On pouvait donc se demander en premier lieu si cette divergence de coloration entre les substances mères se retrouverait dans les dérivés de la méthylèneanthraquinone.

Un très grand nombre de dérivés de l'anthracène présente la propriété d'être fluorescents sous l'influence de la lumière solaire.

Si, mettant en évidence toutes les liaisons, nous attribuons à l'anthracène et à l'anthraquinone les formules de Kékulé, nous aurons les constitutions suivantes :



Anthracène.

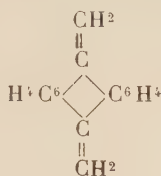


Anthraquinone.

On admettait, il y a quelque temps encore, que la fluorescence était essentiellement impliquée par la présence d'une liaison directe entre les atomes de carbone 9 et 10 dans la molécule. Ainsi, tout dérivé de l'anthracène était fluorescent, alors que les dérivés de l'anthraquinone (dans lesquels les atomes de carbone 9-10 ne sont pas reliés directement) ne présentaient pas cette propriété.

On a récemment préparé, comme nous le verrons,

quelques dérivés de la diméthylèneanthraquinone



Ces corps sont fluorescents; or leur constitution se rattache incontestablement à celle de l'anthraquinone. Il y avait donc là des faits de nature à restreindre la validité de l'ancienne théorie, et il était intéressant d'examiner à ce point de vue les dérivés de la méthylèneanthrone.

Nous ne pouvions songer, pour obtenir les composés indiqués, à calquer nos méthodes sur celles qui avaient donné de si beaux résultats dans la série benzénique.

MM. Haller et Guyot ⁽¹⁾ d'abord, puis MM. Guyot et Stæhling ⁽²⁾ avaient appliqué la réaction de Grignard à l'anthraquinone et la β-méthylanthraquinone. Dans une première Partie de notre travail, nous avons cherché à étendre l'application de cette réaction. Les résultats obtenus n'ont toutefois pas répondu à notre attente.

Dans une seconde Partie, nous avons employé comme matière première l'un des produits de réduction de l'anthraquinone : l'anthranol, ou anthrone.

Partant de l'anthraquinone, on a, par différentes méthodes graduées de réduction, isolé une série de produits entre l'anthraquinone et l'anthracène. On a pu, en variant les conditions, obtenir soit des composés ne contenant qu'un seul noyau anthracénique, soit encore des composés où il y a liaison de deux noyaux anthracéniques dans la molécule. C'est surtout à Liebermann et à ses élèves ⁽³⁾

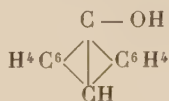
⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 327, 1251; t. CXXXIX, p. 283.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 211. — STÆHLING, *Thèse*, Nancy.

⁽³⁾ *Ber.*, t. XII, p. 1172; t. XXI, p. 442; t. XX, p. 1854; *Ann.*, t. CCXII, p. 63.

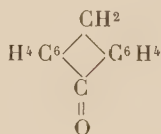
que nous sommes redevables de l'étude de ces réactions.

L'anthranol appartient à la première catégorie des dérivés de réduction de l'antraquinone. Sa formule est



C'est en grande partie à l'étude de ce corps que le présent travail sera consacré.

La formule même de l'anthranol laissait prévoir que ce corps pourrait réagir sous la forme tautomère d'anthrone,



A la suite des travaux de MM. Haller et Guyot, de Liebermann et de ses élèves, de Kaufler et Suchanek, nous avons cherché à préciser dans quelles conditions se manifestait la tautomérie de l'anthranol, et à appliquer à ce corps les méthodes chimiques usuelles dans ce genre de recherches.

Nous devons toutefois reconnaître que nous n'avons pu mettre en lumière que fort peu de faits positifs, et cela malgré les très nombreuses expériences tentées et la variété des procédés mis en œuvre. La molécule anthranolique est en effet essentiellement instable; elle possède une très grande oxydabilité. Bien rares sont les expériences où nous n'avons pas trouvé parmi les produits de la réaction de l'antraquinone ou de la dianthrone. L'instabilité de certains dérivés même ou de produits secondaires ne nous a pas permis jusqu'ici d'en entreprendre l'étude.

Quelques résultats nous avaient laissé entrevoir une analogie possible entre la molécule de l'anthrone et celle

du fluorène, analogie qui nous a conduit à étudier l'oxydation de l'anthranol et de la dianthrone.

Dans une troisième Partie, nous avons appliqué à la préparation de composés se rattachant à ceux qui font l'objet de notre travail une méthode très remarquable, due à MM. Haller et Guyot (¹), et qui met en œuvre le chlorure d'aluminium anhydre comme agent de condensation, dans des conditions absolument différentes de celles de la réaction classique de Friedel et Crafts.

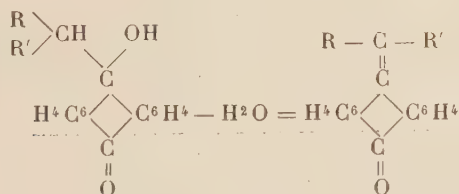
Dans une dernière Partie enfin, nous avons recherché comment se comportait le dihydrure d'anthracène 9-10 vis-à-vis des différents réactifs employés avec l'anthranol.

Qu'il nous soit permis, avant d'entrer dans les détails expérimentaux, d'adresser à notre vénéré maître M. Haller, qui nous a inspiré le sujet de ce travail, nos remerciements, pour les conseils théoriques et techniques qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de son exécution, et pour les savantes directions qu'il nous a journellement données.

PREMIÈRE PARTIE.

Synthèse du benzyloxanthranol par la réaction de Grignard.

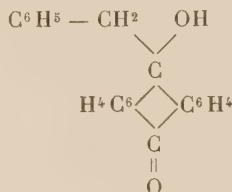
Nous pouvions tout d'abord obtenir des dérivés de la méthylèneanthrone par déshydratation des oxanthranols contenant un groupement CH lié au même carbone que l'hydroxyle, en vertu de la réaction



(¹) *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 947.

R ou R' au moins devant, dans le cas particulier de nos recherches, représenter un groupement phényle ou phénylsubstitué.

Dès 1885, cette méthode avait été appliquée par Levi ⁽¹⁾ dans le laboratoire de Liebermann. Levi avait réalisé la synthèse du benzyloxanthranol



Il obtenait ce corps en chauffant pendant de longues heures l'antraquinone, maintenue en suspension dans une solution aqueuse de potasse, avec du bromure de benzyle et de la poudre de zinc.

MM. Haller, Guyot et leurs élèves ⁽²⁾ ont, dans ces dernières années, effectué de belles et nombreuses synthèses d'oxanthranols en appliquant à l'antraquinone, à la β -méthylantraquinone, à la diméthylamidoantraquinone la réaction de Grignard. Ils n'avaient d'ailleurs employé avec l'antraquinone que les composés organomagnésiens dérivés du bromure de phényle et de tolyle.

Jüngerman ⁽³⁾, reprenant leur méthode, en a étendu l'emploi au bromure d'isoamylmagnésium.

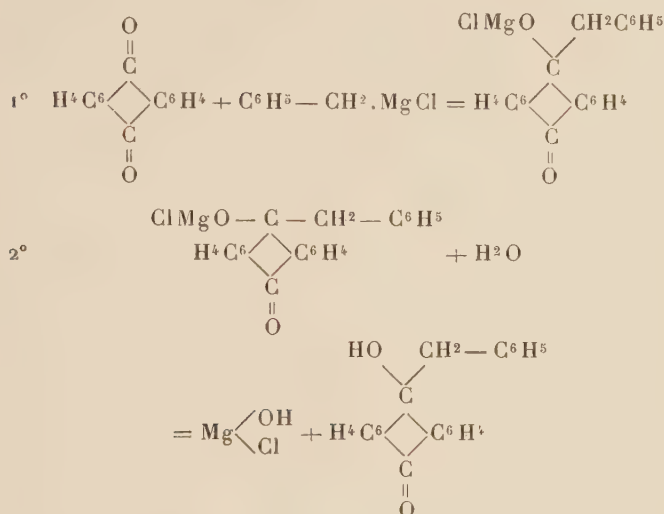
Il était donc permis d'espérer qu'on pourrait arriver facilement, et avec des rendements satisfaisants, à la préparation du benzyloxanthranol, en faisant réagir le chlorure de benzylmagnésium sur l'antraquinone, suivant la

⁽¹⁾ *Ber.*, t. XVIII, p. 2152.

⁽²⁾ *Loc. cit.*

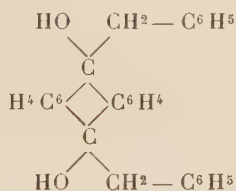
⁽³⁾ *Ber.*, t. XXXVIII, p. 2868.

réaction



Les recherches précédemment citées laissaient même prévoir la possibilité d'une réaction ultérieure.

L'organomagnésien réagissant à la fois sur les deux carboxyles de l'anthraquinone, on devait obtenir le composé



soit le 9.10-dioxy-9.10-dibenzylidihydroanthracène.

L'expérience a prouvé que le second de ces deux corps ne se produit qu'en quantité extrêmement faible, et les rendements en benzyloxanthranol ne sont pas plus avantageux que ceux obtenus par notre prédécesseur.

Préparation du benzyloxanthranol. — Nous n'avons

pas obtenu de résultats favorables en préparant séparément la solution de l'organomagnésien dans l'éther, et y projetant ensuite l'anthraquinone. Nous avons successivement tenté d'introduire l'anthraquinone en suspension dans l'éther où elle est extrêmement peu soluble, puis en solution dans le xylène, et enfin dans la pyridine anhydre, qui constitue un excellent dissolvant de l'anthraquinone. La réaction a toujours été fort incomplète.

Voici, après de nombreuses tentatives, le mode opératoire qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants :

On opère en présence d'organomagnésien en voie de formation, mais il y a toujours production d'une notable quantité de dibenzyle.

Dans un ballon de 5^l, on chauffe au réfrigérant ascendant, pendant 30 heures, en agitant fréquemment 72^g d'anthraquinone, 12^g, 5 de magnésium en poudre, 64^g de chlorure de benzyle rectifié, et 3^l d'éther anhydre. Il se forme, peu à peu, une sorte de gâteau vert foncé au fond du récipient. On décante ensuite l'éther ; on concasse le produit solide, d'où l'on chasse les dernières traces d'éther par un léger échauffement, et l'on détruit l'organomagnésien, correspondant à l'oxanthranol, par la glace.

Il se produit une masse pâteuse, jaune, qu'on extrait plusieurs fois à l'éther. Le résidu insoluble dans l'éther, dont le poids est de 15^g à 20^g en moyenne, est cristallisé dans l'acide acétique bouillant ; on obtient ainsi de longues aiguilles, très légèrement colorées en jaune paille, sublimables, fondant à 272°-273°, et identiques à l'anthraquinone pure.

La solution étherée est d'abord séchée sur du sulfate de soude sec, puis évaporée au bain-marie. On obtient ainsi une huile jaune foncé, à forte fluorescence verte, qui ne cristallise pas, même maintenue dans le vide pendant plusieurs jours. On additionne alors d'une petite quantité d'éther de pétrole, jusqu'à formation d'un léger

trouble; on obtient ainsi un produit solide blanc, se séparant peu à peu. On le filtre et on le lave alternativement avec un peu de xylène et d'éther de pétrole.

Les rendements en produit brut ont varié de 18^g à 25^g.

Le point de fusion est de 135°. Après quelques cristallisations, alternativement dans l'alcool, le toluène, ou le xylène, il s'élève, pour rester constant, à 144°. (Point de fusion donné par Levi pour le benzyloxanthranol : 146°.)

L'analyse a donné les résultats suivants :

	I.			II.	
Substance.....	0,1484		Substance....	0,1556	
CO ²	0,4557		CO ²	0,4784	
H ² O.....	0,0744		H ² O.....	0,0787	

soit

	Trouvé			Calculé pour C ²¹ H ¹⁶ O ² .	
	I.	II.			
C pour 100..	83,75	83,85	C pour 100..	84, 0	
H » ..	5,57	5,81	H » ..	5,37	

Des eaux mères de la cristallisation, on retire une quantité de dibenzyle, variant entre 10^g et 15^g, se séparant en gros cristaux, de point de fusion 52°.

Propriétés du benzyloxanthranol. — L'analyse et le mode de préparation du composé préparé démontrent donc que nous avons obtenu le benzyloxanthranol.

Les propriétés (ainsi que le point de fusion) de notre substance coïncident avec celles déjà indiquées par Levi et par Bach (¹), qui en avait préparé le dérivé acétylé.

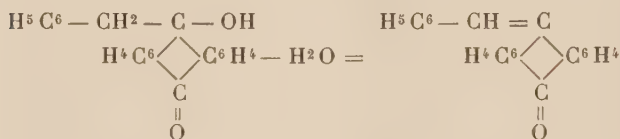
Le benzyloxanthranol se présente sous forme de cristaux feuilletés blancs, solubles dans l'éther, l'alcool, le chloroforme, l'acide acétique, le benzène, peu solubles dans l'éther de pétrole. Les solutions ne sont pas fluores-

(¹) *Ber.*, t. XXIII, p. 1567.

centes. Remarquons d'ailleurs qu'il en est de même des solutions de phényl et de tolyloxanthranol préparés par MM. Haller et Guyot (¹).

Le benzyloxanthranol est insoluble dans les alcalis aqueux. Comme les oxanthranols, il donne avec l'acide sulfurique concentré une belle coloration rouge à froid.

En traitant le benzyloxanthranol par l'acide sulfurique concentré à chaud, Levi et Bach (²) obtenaient, par élimination de 1^{mol} d'eau, un corps dénommé par eux déhydrobenzyloxanthranol, et se formant d'après l'équation suivante :



C'est donc le dérivé phénylé de la méthylèneanthraquinone. Nous aurons à revenir sur ses propriétés dans la partie de notre travail consacrée à l'anthranol. Constatons ici que la déshydratation se produit soit avec le chlorure d'acétyle; soit encore, lorsqu'on dirige un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans une solution de benzyloxanthranol.

Il ne nous a pas été possible de préparer un éther méthylique du benzyloxanthranol au moyen du sulfate de méthyle et du méthylate de sodium.

9.10-Dioxy-9.10-dibenzylidihydroanthracène. — Malgré de nombreux essais, nous n'avons jamais pu préparer ce corps qu'en quantité minime. Les résultats les moins mauvais ont été obtenus en faisant tomber goutte à goutte une solution éthérée de chlorure de benzylma-

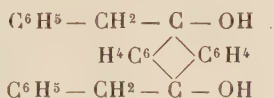
(¹) *Loc. cit.* et *Bull.*, 3^e série, t. XVII, p. 873.

(²) *Loc. cit.*

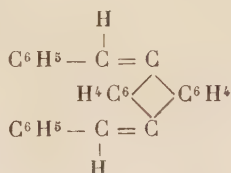
gnésium dans de l'éther tenant en suspension un grand excès d'antraquinone. Il se produit à côté d'une assez grande quantité de benzyloxanthranol un corps qui fond à 184° (nous n'avons pu en effectuer une purification complète), qui se présente en tablettes blanches, et dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1634	
CO ²	0,5105	
H ² O.....	0,0903	
		Calculé pour C ²⁸ H ²⁴ O ² .
C pour 100.....	85,21	85,71
H " 	6,18	6,18

D'après l'analyse, et par son mode de préparation, ce corps est donc le 9.10-dioxy-9.10-dibenzylidihydroanthracène, soit



Les mauvais résultats de cette réaction ne nous ont pas permis d'obtenir par déshydratation, en partant de ce corps, le dibenzalanthracène



que von Lippmann et Fritsch⁽¹⁾ avaient préparé par une autre voie.

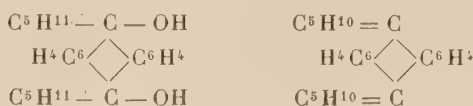
Le dioxydibenzylidihydroanthracène se dissout à froid

(1) VON LIPPMANN et FRITSCH, *Monatshefte*, t. XXV, p. 793.

dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte.

Ses solutions dans les liquides organiques présentent, comme celles du dibenzalanthracène, une fluorescence violette.

Jüngerman (1), qui avait préparé le dioxydiisoamylanthracène et le diisoamylidèneanthracène



a signalé aussi la fluorescence bleue et violette des dissolutions de ces deux corps.

Nous voyons ainsi des composés ne contenant pas de liaison directe entre les atomes de carbone 9-10 dans la molécule, dérivant par conséquent, soit du dihydrure d'anthracène 9-10, soit de l'anthraquinone, et dont les solutions sont fluorescentes.

DEUXIÈME PARTIE.

Sur l'anthranol et quelques-uns de ses dérivés.

Les résultats que nous avait donnés la réaction de Grignard n'étant pas satisfaisants, nous sommes partis, comme matière première, pour la préparation des dérivés de la méthylèneanthraquinone, de l'anthranol.

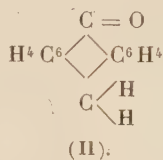
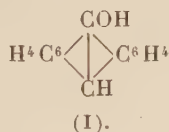
L'anthranol a été découvert en 1876 par Liebermann et Topf (2) dans la réduction modérée de l'anthraquinone. Sa formule brute est $\text{C}^{10}\text{H}^4\text{O}$.

Dès cette époque, Liebermann signale la tautomérisation possible de l'anthranol, et le considère soit comme an-

(1) *Loc. cit.*

(2) LIEBERMANN et TOPF, *Ber.*, t. IX, p. 1201; *Ann.*, t. CCXII, p. 6.

thranol [formule (I)], soit comme anthrone [formule (II)] :

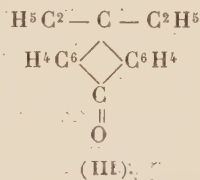
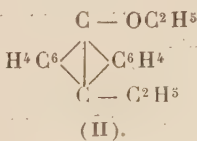
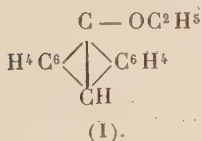


Il met en évidence la nature phénolique de l'anthranol, en préparant un acétylanthranol, incolore, fusible à 126°-131°.

Ce n'est qu'en 1887, après avoir donné, en collaboration avec Gimbel ⁽¹⁾, une méthode permettant d'obtenir facilement l'anthranol que Liebermann reprend l'étude de ce corps. Dans son laboratoire, Goldmann ⁽²⁾ et Hallgarten ⁽³⁾ poursuivent leurs recherches sur l'alcoylation de l'anthranol, et démontrent nettement sa faculté de réagir comme anthrone.

L'anthranol ne se dissout pas à froid dans les alcalis aqueux ; à chaud la dissolution est accompagnée d'une oxydation partielle. Nous aurons à revenir sur cette réaction, déjà signalée par Liebermann :

En traitant une dissolution alcaline d'anthranol par l'iodure d'éthyle à chaud, Goldmann isole trois produits, auxquels il attribue les formules de constitution suivantes :



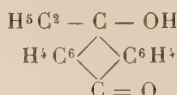
Le premier de ces corps est liquide, les deux autres

⁽¹⁾ LIEBERMANN et GIMBEL, *Ber.*, t. XX, p. 1854.

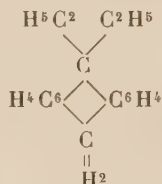
⁽²⁾ GOLDMANN, *Ber.*, t. XXI, p. 1176, 2505.

⁽³⁾ HALLGARTEN, *Ber.*, t. XXI, p. 2508 ; t. XXII, p. 1069.

sont solides. Le premier s'oxyde très aisément en anthraquinone par l'acide chromique en solution acétique, alors que, pour arriver au même résultat, il faut chauffer le composé (III) pendant plusieurs heures. L'oxydation à froid du produit (II) conduit à la formation d'un terme intermédiaire, l'éthyloxanthranol :



La réduction de la substance (III) par l'acide iodhydrique et le phosphore a donné le dihydrure de diéthylanthrone



Nous avons donc là, à côté de deux composés se rattachant à la forme énolique de l'anthranol, un corps dérivant nettement de la forme tautomérique anthrone. C'est le composé (III), la diéthylanthrone.

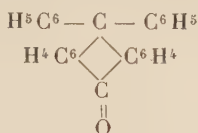
Plus tard, Hallgarten (¹), reprenant la méthode de Goldmann, généralise les résultats obtenus par ce dernier. Il prépare la diméthylanthrone, la dibenzylanthrone, les hydrures correspondants, et l'amylanthranol.

Dans un Mémoire ultérieur (¹), il décrit les trois dérivés propylés correspondant aux dérivés éthylés de Goldmann.

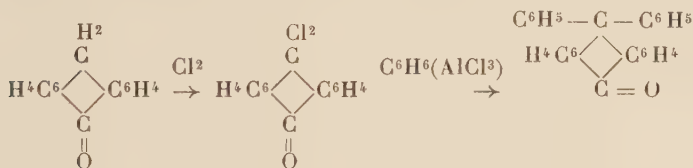
Goldmann et Hallgarten n'avaient préparé que des dialcoylanthrones, MM. Haller et Guyot ont obtenu les premiers des dérivés diarylés de l'anthrone. Dans leurs remarquables et importantes recherches sur la constitu-

(¹) *Ber.*, t. XXII, p. 1069.

tion du vert phtalique (¹), ils ont démontré que la substance mère de ce colorant était la diphénylanthrone

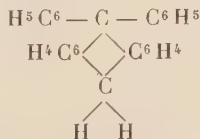


Une belle synthèse leur a permis de rattacher ce composé à l'anthrone. Partant de l'anthranol, ils ont préparé par l'action du chlore sur ce corps la dichlorantraquinone, déjà obtenue par Goldmann, qui, traitée ensuite par le benzène en présence de chlorure d'aluminium, donne la diphénylanthrone



Cette méthode de synthèse a été généralisée par MM. Haller et Guyot (²), puis par MM. Guyot et Tetry (²), qui ont préparé ainsi quelques diarylanthrone; la phényltolylanthrone, la tétraméthyldiamidodiphénylanthrone.

En réduisant la diphénylanthrone par le zinc et l'acide acétique, Liebermann (³) a obtenu le dihydruure de diphénylanthrone, soit le 9.9-diphényl-10.10-dihydroanthracène



(¹) *Bull.*, 3^e série, t. XVII, p. 873, 982.

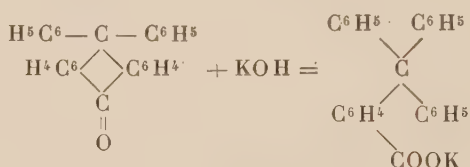
(²) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 535; t. CXXXVII, p. 606; t. CXXXVIII, p. 1406.

(³) *Ber.*, t. XXXVIII, p. 1799.

Cette méthode de réduction présente l'inconvénient d'être un peu longue; il faut chauffer pendant 4 heures la diphénylanthrone et la poudre de zinc en solution acétique. Nous sommes arrivés plus rapidement au même résultat en employant comme agent réducteur le sodium et l'alcool amylique.

On dissout 2^g de diphénylanthrone dans l'alcool amylique à l'ébullition, et, maintenant le liquide bouillant, on y ajoute peu à peu la quantité équivalente à 6^{mol} de sodium. On chauffe en tout 45 minutes, on verse le liquide dans l'eau, on sépare la couche alcoolique qui contient en suspension le dihydrure, que l'on filtre, et l'on cristallise dans l'acide acétique bouillant. Le point de fusion est de 195°-196°, identique à celui obtenu par Liebermann (le point de fusion du mélange des corps obtenus par les deux méthodes reste constant). Le rendement est de 75-78 pour 100 de la théorie.

Action de la potasse en fusion sur la diphénylanthrone. — De même que l'action de la potasse en fusion sur l'anthraquinone conduit à l'acide benzoïque, il était permis d'espérer que l'on pourrait, dans les mêmes conditions, en partant de la diphénylanthrone, obtenir l'acide tétraphénylméthane-*o*-carbonique, en vertu de la réaction



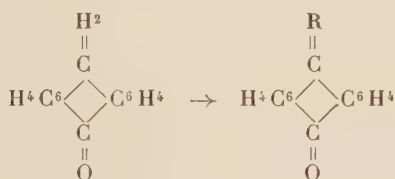
Si l'on fond à basse température 1^g de diphénylanthrone avec 10^g de potasse, qu'on traite ensuite par l'eau le produit de fusion rougeâtre ainsi obtenu, il reste un résidu demi-résineux rouge brun; une portion se dissout avec une coloration jaune, mais le liquide acidifié ne donne

que quelques flocons amorphes brun clair. Quant à la portion insoluble, elle se transforme peu à peu en une poudre brun clair, soluble en rouge dans les alcools méthylique, éthylique, l'acétone, l'acide acétique, le benzène, mais se résinifiant partiellement au contact de ces dissolvants, et qu'il nous a été impossible d'amener à l'état cristallin.

Après quelques autres tentatives analogues suivies également d'insuccès, nous avons abandonné cette réaction.

Les dérivés de l'anthrone obtenus jusqu'ici résultaient tous de la substitution des deux hydrogènes du groupe CH^2 par deux radicaux monovalents.

Nous avons au contraire essayé de substituer en bloc les 2^{at} d'hydrogène de ce groupe par un radical bivalent



Les réactions, qui nous ont conduit à des résultats positifs dans cette voie, ne sont d'ailleurs qu'en très petit nombre.

PRÉPARATION DE L'ANTHRANOL.

Liebermann et Topf⁽¹⁾ préparèrent tout d'abord l'anthranol par réduction de l'anthraquinone, au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore.

Il y a formation d'une petite quantité d'anthranol dans l'action des sulfures alcalins sur l'anthraquinone à haute température, et sous pression⁽²⁾.

On obtient encore de l'anthranol dans la décomposition

(¹) *Loc. cit.*

(²) WILLGERODT, *Ber.*, t. XX, p. 2470.

des produits iodés qui résultent de l'action de l'acide iodhydrique sur l'anthraquinone (1).

Récemment, l'usine des matières colorantes F. Bayer, d'Elberfeld, a pris un brevet (2) pour la préparation industrielle des anthranols par réduction à froid de l'anthraquinone et de ses dérivés en solution dans l'acide sulfurique, au moyen de métaux tels que le cuivre ou l'aluminium.

Au cours de nos recherches, nous avons toujours trouvé que la méthode la plus pratique pour obtenir rapidement l'anthranol absolument pur était celle de Liebermann et Gimbel (3). On réduit l'anthraquinone en liqueur acétique étendue au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique.

Nous rappellerons brièvement la technique de cette préparation :

Dans un ballon de 4^l muni d'un réfrigérant ascendant, on dissout à l'ébullition 50^g d'anthraquinone dans 1900^{cm}³ d'acide acétique cristallisable ; à la dissolution bouillante, jaune clair, on ajoute peu à peu 90^g à 100^g d'étain en fine grenaille ; la liqueur devient brun foncé. On laisse alors tomber d'une façon continue, en mince filet, 80^{cm}³ d'acide chlorhydrique saturé à froid. Le liquide se décolore peu à peu, et redevient jaune clair, avec une forte fluorescence verte. Au bout de 10 minutes d'ébullition, on laisse refroidir ; il n'y a plus séparation d'anthraquinone. On verse dans 2^l d'eau acidulée par de l'acide chlorhydrique. Il y a précipitation d'une poudre légèrement jaune ; on la filtre, on la sèche sur plaque poreuse, et on la fait cristalliser dans l'acide acétique bouillant, où elle est très soluble.

Par refroidissement, on obtient de longues aiguilles

(1) LIEBERMANN et MAMLOCK, *Ber.*, t. XXXVII, p. 3341 ; t. XXXVIII, p. 1784. — LAGODZINSKI, *Ber.*, t. XXXVIII, p. 2301.

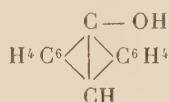
(2) D. R. P., n° 201542. — *Centralblatt*, Bd II, 1908, p. 1218.

(3) *Ber.*, t. XX, p. 1857.

blanches, soyeuses, qui conservent le même point de fusion par une nouvelle cristallisation dans l'alcool à chaud, et qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance.....		g
CO ²		0,1924
H ² O.....		0,6089
		0,0930
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ¹⁰ H ¹⁴ O.
C pour 100.....	86,30	36,60
H »	5,40	5,15

Nous avons donc de l'anthranol



Sur un point toutefois, nous sommes en désaccord avec les données de Liebermann et Gimbel. Ces auteurs ont assigné comme point de fusion 163°-170°. Préparé par la méthode précédente, nous avons toujours obtenu un corps fondant entre 150° et 155°, à l'abri du contact de l'air, dans un bain préalablement chauffé à 140°. Ce point de fusion ou plutôt de destruction de l'anthranol reste constant après une ou deux cristallisations dans l'alcool, l'acide acétique ou l'acétone. Il s'abaisse cependant à 149°-150° si l'on répète les cristallisations. Il est possible que la différence des points de fusion observée provienne de la présence d'une petite quantité d'antraquinone dans le produit de Liebermann. Remarquons que notre point de fusion concorde avec celui indiqué par Lagodzinski.

Les solutions alcooliques d'anthrone présentent une forte fluorescence bleue; les solutions dans l'acide acétique sont légèrement fluorescentes en vert.

Action des alcalis aqueux sur l'anthranol. — Bien que, dans leurs Mémoires, Goldmann et Hallgarten prétendent avoir obtenu une dissolution à peu près complète de l'anthranol dans la potasse aqueuse à chaud, Liebermann avait déjà signalé la facilité avec laquelle l'anthranol s'oxyde dans ces conditions. Liebermann indique, comme produit principal de l'oxydation, l'anthraquinone ; il note en même temps la formation d'un produit secondaire qu'il n'a pas isolé.

Nous avons repris cette réaction. Soit qu'on chauffe peu à peu l'anthranol en suspension à froid dans une dissolution binormale de potasse, soit qu'on projette l'anthranol dans une dissolution de potasse de même concentration préalablement chauffée à 100° , il n'y a jamais dissolution complète. 30-40 pour 100 en moyenne de l'anthranol employé passent en dissolution avec une coloration jaune. En filtrant rapidement, on peut les reprécipiter légèrement altérés. (Point de fusion : 142° .)

La portion insoluble est filtrée, séchée ; on la traite par le chloroforme à l'ébullition. Une portion y est peu soluble ; on la filtre et on la fait cristalliser successivement dans l'acide acétique bouillant, puis dans le xylène bouillant.

Elle se présente sous forme de fines aiguilles jaune clair, se sublimant facilement, et fondant à 272° - 273° en un liquide jaune clair. C'est de l'anthraquinone.

Le résidu de la solution chloroformique évaporée, après cristallisation dans le xylène, se présente sous la forme d'aiguilles blanches fondant indistinctement entre 230° et 250° en gouttelettes vert foncé, se détruisant par sublimation. L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1453
CO ²	0,4628
H ² O.....	0,0609

	Trouvé.	Calculé. pour C ²⁸ H ¹⁸ O ² .
C pour 100.....	86,85	87,05
H " 	4,69	4,66

Par son analyse, son aspect extérieur et ses caractères de solubilité, cette substance se présente comme étant de la dianthrone (¹)



résultant de l'oxydation de l'anthrone par union de deux molécules.

La dianthrone avait été obtenue par Orndorff et Bliss (¹) en chauffant longuement une solution d'anthranol dans le xylène au contact de l'air, et à la lumière solaire.

Nous avons constaté encore sa présence, accompagnée d'anthraquinone, lorsqu'on abandonne pendant 3 mois à froid une solution d'anthranol dans l'acide acétique au contact de l'air, et à la lumière.

Alcoylation de l'anthranol. — Nous avions espéré pouvoir préparer le dérivé sodé de l'anthranol, et étendre ainsi les recherches de Goldmann et d'Hallgarten sur l'alcoylation de l'anthranol, en utilisant l'amidure de sodium. Nous pensions dans ces conditions éviter complètement l'oxydation de l'anthranol.

M. Haller et ses élèves (²) ont, au moyen de l'amidure de sodium, réussi à obtenir dans de nombreux cas les dérivés sodés de cétones. Traités ensuite par les iodures alcooliques, ces dérivés ont fourni une belle série de

(¹) ORNDORFF et BLISS, *Amer. Chem. Journ.*, t. XVIII, p. 453 ; cf. aussi DIMROTH, *Ber.*, t. XXXIV, p. 223.

(²) HALLER, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 1139 ; t. CXL, p. 127, 1625. — HALLER et BAUER, *Comptes rendus*, t. CXLVII, p. 824 ; t. CXLVIII, p. 70, 127.

cétones substituées en α par rapport au groupe carboxyle.

L'expérience a montré qu'il n'y avait aucune analogie entre l'anthrone et les cétones employées par M. Haller, acétophénone, etc. De plus, contrairement à notre attente, l'oxydation de l'anthranol s'est produite presque complètement au contact de l'amidure.

On dissout 7^g d'anthranol (1^{mol}) dans du benzène pur et rigoureusement sec, on y ajoute 1^g,5 (1^{mol}) d'amidure de sodium; il y a une vive réaction, et la liqueur devient brun foncé, en même temps qu'il se forme un précipité. Au bout de 15 minutes de chauffe, presque tout l'amidure a disparu. On ajoute alors 6^g,4 (1^{mol}) d'iodure d'éthyle, et l'on chauffe pendant 4 heures. On filtre le liquide bouillant. Par cristallisation du produit qui se dépose dans le xylène, puis dans l'acide acétique, on n'obtient que de longues aiguilles jaune clair sublimables, fondant à 272°-274°, et dont le point de fusion ne s'abaisse pas lorsqu'on les mélange à de l'anthraquinone pure.

Il y a donc simplement oxydation, et nous avons dû renoncer à poursuivre par cette méthode l'étude de l'alcoylation de l'anthranol.

Acylation de l'anthranol. — Nous avons, pour mettre en évidence la fonction hydroxylée de l'anthranol, préparé un benzoylanthranol par la méthode suivante :

On dissout 20^g d'anthranol dans 50^{cm}³ de pyridine sèche; on y ajoute 14^g,5 de chlorure de benzoyle. On chauffe 5 heures au réfrigérant ascendant; le liquide prend une coloration rouge foncé, avec une forte fluorescence verte. On précipite en versant dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, étendu de 4 fois son volume d'eau. On obtient ainsi une poudre cristalline jaune clair, qui, lavée avec un peu d'eau, est ensuite desséchée dans le vide (poids = 29^g). Le point de fusion est de 159°-160°

(bain, 140°). Par plusieurs cristallisations dans le xylène bouillant, puis dans l'acide acétique, il s'élève à 164°-165° pour rester constant (bain, 150°).

On obtient ainsi des aiguilles jaune très clair dont les solutions présentent une légère fluorescence verte (acide acétique) et violette (chloroforme), d'ailleurs peu marquée. Le corps est soluble dans le xylène, le toluène, l'acétone, moins soluble dans l'alcool éthylique, et très peu soluble dans la ligroïne et l'éther de pétrole.

L'analyse a donné les résultats suivants :

I.			II.		
Substance....	0,1553		Substance....	0,1506	
CO ²	0,4797		CO ²	0,4653	
H ² O.....	0,0643		H ² O.....	0,0638	
			Calculé		
			pour		
			C—OCC ⁶ H ⁵		
			$\begin{array}{c} \text{H}^4\text{C}^6 \quad \diagdown \quad \diagup \quad \text{C}^6\text{H}^4 \\ \quad \quad \quad \text{CH} \end{array}$		
Trouvé.					
	I.	II.			
C pour 100.	84,24	84,24	C pour 100.	84,56	
H » .	4,63	4,73	H » .	4,69	

Traité par l'acide sulfurique alcoolique, on perçoit une odeur très nette de benzoate d'éthyle et il y a en même temps oxydation de l'anthranol en anthraquinone.

Le benzoylanthranol nous donne une preuve de l'instabilité de la molécule anthranolique. Si l'on fait cristalliser plusieurs fois le corps fondant à 164°-165°, soit dans l'acide acétique, soit même dans des dissolvants de nature benzénique, le point de fusion s'élève peu à peu, et l'on obtient finalement un corps cristallisé en longues aiguilles jaunes, sublimables, qui, dans un bain chauffé à 200°, commence à se ramollir vers 220°, fond à 270°-272°, et a donné à l'analyse les résultats suivants :

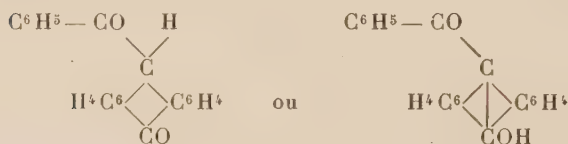
Substance.....	0,1472
CO ²	0,4341
H ² O.....	0,0525

	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ⁸ O ² .
C pour 100.....	80,42	80,74
H » 	2,99	3,34

Par son analyse, autant que par ses caractères, on peut conclure que le corps est de l'anthraquinone, et que les cristallisations successives ont été accompagnées d'une oxydation au contact de l'air.

En chauffant le benzoylanthranol avec du chlorure de benzyle en excès et de la pyridine, nous avons tenté d'introduire de nouveau le radical benzyle dans la molécule. Le corps reste inaltéré; ceci confirme l'hypothèse émise: à savoir que le premier groupe benzyle est lié à l'hydroxyle phénolique de l'antranol.

Un corps de constitution



devrait en effet donner facilement un dérivé benzoylé.

Le benzoylanthranol ne réagit ni avec le chlorure de benzophénone, ni avec le phénylchloroforme.

Oxydé par l'acide chromique en liqueur acétique, il donne de l'anthraquinone.

Essais divers de condensation. — Kaufler et Suchannek⁽¹⁾ avaient tenté de mettre en évidence la fonction hydroxylée de l'antranol en le combinant à l'isocyanate de phényle. Leur tentative était restée infructueuse. Nous avons repris cette réaction en opérant en liqueur

(¹) *Ber.*, t. XL, p. 518,

benzénique, en présence d'une petite quantité de sodium, mais nos résultats n'ont pas été plus satisfaisants que ceux de nos devanciers. L'anthranol reste inaltéré dans ces conditions.

Nous avons espéré pouvoir mettre en évidence le groupement hydroxylique de l'anthranol en condensant ce corps, soit avec le chlorhydrate d'aniline en liqueur acétique, soit avec la diméthylaniline en présence d'acide sulfurique concentré, ou encore de chlorure de zinc fondu. De nombreux essais entrepris dans ce but, en variant les conditions expérimentales, n'ont conduit à aucun résultat. On retrouve soit de l'anthranol inaltéré, soit de l'antraquinone, à côté de petites quantités de substances qu'il nous a été impossible d'amener à point de fusion constant.

Des essais de condensation de l'anthranol et du diphenylméthane sont également restés infructueux.

CONDENSATION DE L'ANTHRANOL AVEC LES ALDÉHYDES.

Afin de montrer que les deux atomes d'hydrogène du groupe CH^2 contenu dans la formule de l'antrone pouvaient réagir simultanément, nous avons condensé l'antrone avec les aldéhydes (1).

L'agent de condensation qui nous a donné les résultats les plus favorables est la pipéridine, en présence de pyridine anhydre. Les résultats sont beaucoup moins satisfaisants lorsqu'on opère au sein de dissolvants neutres.

Condensation avec l'aldéhyde benzoïque. — On dissout 17^g,5 d'anthranol dans 60^{cm}³ de pyridine sèche. A la dissolution, on ajoute 9^g,5 d'aldéhyde benzoïque, et

(1) Cf. HALLER et PADOVA, *Comptes rendus*, t. CXLI, p. 857.

25 gouttes de pipéridine. Le liquide rouge foncé est chauffé pendant 6 heures au réfrigérant ascendant.

On verse ensuite dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, étendu de la moitié de son volume d'eau. On refroidit en projetant quelques morceaux de glace. Il se sépare une résine jaune brun, devenant bientôt solide, et qu'on broie sous l'acide chlorhydrique. On filtre et on laisse sécher à l'air, afin de favoriser l'oxydation d'une petite quantité d'aldéhyde benzoïque, qui adhère fortement au corps.

Le poids du corps séché est de 22^g. C'est une poudre jaune-brun, que l'on traite à froid par 50^{cm³} d'une solution de soude à 5 pour 100, afin de dissoudre l'acide benzoïque qui a pu se former. La solution alcaline est orangée ; acidulée par l'acide sulfurique étendu, elle laisse déposer 0^g, 2 d'un corps vert jaunâtre, amorphe, fondant indistinctement entre 76° et 110°.

La portion insoluble dans la soude est traitée par 200^{cm³} d'acétone bouillante. Une portion reste insoluble [A]. Une portion passe en dissolution [B].

[A] C'est une poudre jaune clair. Poids : 3^g. On la fait cristalliser, d'abord dans l'acide acétique bouillant, puis dans le toluène. Elle se présente sous forme de longues aiguilles jaune clair, fondant à 274° et identiques à l'antraquinone. Une portion de l'antranol a donc été oxydée.

[B] La dissolution cétonique rouge foncé est précipitée par 200^{cm³} d'eau additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique ; on obtient ainsi une substance qui, d'abord légèrement résineuse, se solidifie bientôt. On la filtre, on la lave avec un peu d'eau, on la sèche dans le vide. Poids : 17^g, 5. Point de fusion : 107°-108°.

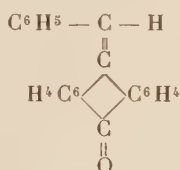
Après plusieurs cristallisations dans l'alcool bouillant et le benzène, on obtient 9^g, 8 d'un corps fondant à 126°-127° (bain, 100°), ne se détruisant pas par la fusion

et qui a donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.
Substance.....	0,1429	0,1728
CO ²	0,4657	0,5647
H ² O.....	0,0652	0,0813

	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour C ²¹ H ¹⁴ O.
C pour 100.....	88,90	89,12	89,36
H »	5,10	4,96	4,96

Il résulte donc de l'analyse, ainsi que du mode de préparation, que le corps obtenu est la benzylidèneanthrone, ou phénylméthylèneanthrone



Il se présente sous forme d'aiguilles jaune canari, solubles dans l'éther, l'alcool éthylique, l'acide acétique, l'acétone, le chloroforme, le benzène, peu solubles dans la ligroïne et dans l'éther de pétrole, insolubles dans l'eau. Les solutions dans l'alcool et le chloroforme présentent une légère fluorescence verte. L'oxydation chromique en liqueur acétique donne de l'antraquinone.

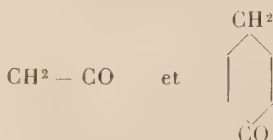
Les rendements obtenus par la méthode précédente sont de 38 pour 100 de la théorie. Dans les eaux mères du produit pur, on retrouve de petites quantités de dianthrone impure (fusion entre 220° et 235° en gouttes vertes).

La benzylidèneanthrone ainsi obtenue est identique au déhydrobenzyloxanthranol obtenu par Levi et Bach ⁽¹⁾, et

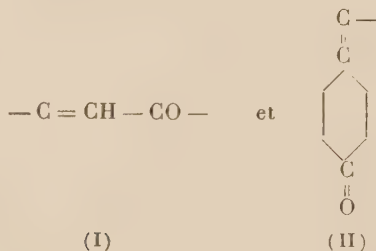
(¹) *Loc. cit.*

que nous avons signalé dans la première Partie de ce travail. La double liaison est susceptible d'additionner 1^{mol} de brome, et ces auteurs en avaient étudié le dérivé bromé. La réduction au moyen de l'acide iodhydrique et du phosphore leur avait donné le benzyanthracène.

La tautomérie de l'anthranol nous conduit à penser qu'il y a analogie entre les deux groupements :



Nous avons espéré pouvoir de même mettre en lumière une analogie fonctionnelle entre les groupements :



Or, Vorländer ⁽¹⁾ a montré que la benzylidèneacétone, dont la molécule renferme le groupement (I), est susceptible, sous l'influence de l'éthylate de sodium, de fixer les éléments de la molécule de l'éther malonique, pour donner lieu, par départ ultérieur d'alcool, à des dérivés de la dihydrorésorcine.

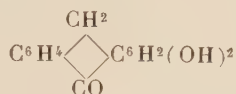
Aucune réaction analogue ne se produit avec la benzylidèneanthrone.

Après avoir chauffé pendant 3 heures la benzylidèneanthrone avec l'éther malonique sodé, on retrouve des

(¹) *Ann.*, t. CCXCIV, p. 253.

aiguilles jaunes, fondant entre 115° et 120°, et constituées par le produit primitif impur. L'analogie supposée n'existe donc pas.

Remarquons encore que des essais de condensation de la désoxyalizarine de Rœmer (¹)



avec l'aldéhyde benzoïque, effectués dans les mêmes conditions, n'ont donné aucun résultat.

Condensation de l'anthranol avec l'aldéhyde anisique. — On dissout 19^g,4 d'anthranol dans 60^{cm}³ de pyridine sèche; à cette dissolution on ajoute 13^g,6 d'aldéhyde anisique et 30 gouttes de pipéridine. La solution se colore en rouge foncé. On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 6 heures, et l'on verse ensuite dans un excès d'acide chlorhydrique étendu. Il y a séparation d'une résine, se solidifiant au bout de peu de temps. On filtre, lave avec un peu d'eau, et sèche dans le vide.

On traite par 200^{cm}³ d'acétone à l'ébullition. Une portion y est insoluble [A], une autre s'y dissout [B].

La portion [A], dont le poids est de 6^g,5, est constituée par de l'antraquinone pure provenant de l'oxydation de l'anthranol.

Quant à la dissolution, on la reprécipite par l'eau acidulée, et l'on obtient ainsi une poudre jaune clair, qui, après de nombreuses cristallisations alternées dans l'alcool, l'acide acétique et le benzène, se ramollit légèrement à 139° et fond à 140°-141° (bain, 130°). Ce point de fusion reste constant par des cristallisations ultérieures.

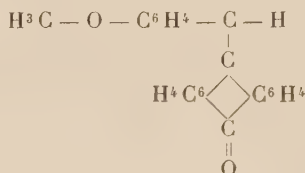
L'analyse a donné les résultats suivants :

(¹) *Ber.*, t. XIV, p. 1259.

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1417	0,1510	0,1480
CO ²	0,4367	0,4665	0,4574
H ² O.....	0,0636	0,0648	0,0660

	Trouvé.			Calculé pour C ²² H ¹⁶ O.
	I.	II.	III.	
C pour 100.....	84,10	84,25	84,29	84,61
H » 	5,02	4,91	4,98	5,12

L'analyse ainsi que le mode de préparation assignent à ce corps la formule de constitution



C'est donc l'anisylidènanthrone, ou méthoxyphényl-méthylènanthrone. Les rendements sont de 20 pour 100 de la théorie environ.

Le corps se présente sous forme de longues aiguilles jaunes, de coloration plus foncée que celle de la benzyli-dènanthrone. Il est soluble dans l'éther, dans l'alcool éthylique, le chloroforme, l'acide acétique, l'acétone; sa solubilité est toutefois inférieure à celle de la benzyli-dènanthrone. Ses dissolutions présentent une légère fluorescence verte.

Avec l'acide sulfurique concentré, il donne à froid une coloration jaune à fluorescence verte.

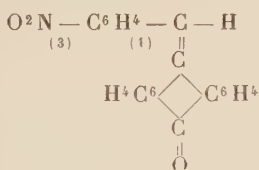
Condensation avec l'aldéhyde m-nitrobenzoïque. — On dissout 19^g,4 d'anthranol dans 60^{cm}³ de pyridine sèche. A cette dissolution, on ajoute 15^g,1 d'aldéhyde m-nitrobenzoïque et 30 gouttes de pipéridine. En opérant comme précédemment, on isole d'une part de l'antra-

quinone (9^e), et d'autre part une poudre jaune verdâtre, qui, après de nombreuses cristallisations dans l'acide acétique et dans le toluène, fournit de petites aiguilles donnant à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.
Substance.....	0,1540	0,1515
CO ²	0,4373	0,4287
H ² O.....	0,0544	0,0578

	Trouvé.		Calculé pour C ²⁰ H ¹³ O ³ N.
	I.	II.	
C pour 100.....	77,44	77,17	77,06
H » 	3,95	4,26	3,97

L'analyse ainsi que le mode de préparation donnent donc la formule de constitution



C'est la *m*-nitrobenzylidèneanthrone, ou *m*-nitrophénylméthylèneanthrone.

Les rendements en produit pur sont très mauvais, de 10 à 15 pour 100 de la théorie en moyenne.

Le corps se présente sous forme d'aiguilles de couleur jaune verdâtre, moins solubles que les produits précédents dans l'alcool, l'éther, l'acide acétique et le benzène. Les solutions sont très légèrement fluorescentes.

Les essais que nous avons faits en vue d'une réduction soit par l'étain et l'acide chlorhydrique en liqueur acétique, soit par le zinc et l'acide acétique, sont restés infructueux ; nous n'avons jusqu'ici obtenu que des produits résineux, d'où il nous a été impossible de retirer un corps cristallisé.

Malgré de nombreuses tentatives, il nous a été impossible d'obtenir un produit de condensation de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque, et de l'anthranol. Dans le plus grand nombre des essais, et en présence d'agents de condensation acides ou alcalins, l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque a agi comme oxydant, et nous n'avons trouvé que de la dianthrone et de l'anthraquinone. L'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque n'a pas donné de meilleurs résultats.

En chauffant pendant 4 heures l'aldéhyde *p*-diméthylamidobenzoïque avec de l'anthranol, en présence de pyridine et de pipéridine, on retrouve la majeure partie de l'anthranol inaltéré; il y a formation d'une petite quantité de résine rouge foncé.

Avec l'aldéhyde cinnamique, en présence de pyridine et de pipéridine, nous n'avons obtenu que des produits résineux. Il en a été de même avec l'aldéhyde isovalérique.

Peu après nos recherches, la Société Badische Anilin und Soda Fabrik a pris un brevet pour la condensation de l'anthranol avec les aldéhydes (¹). D'après ce brevet, on peut employer indifféremment l'anthranol ou l'oxanthranol. La condensation s'effectue à froid, en présence d'acide sulfurique concentré en grand excès. Nous avons déjà fait quelques tentatives de condensation par cette méthode, et trouvé qu'elle fournit toujours des produits dont la purification est très difficile. Le produit obtenu avec l'aldéhyde benzoïque par ce procédé, qui se présente sous forme d'aiguilles jaunes, fondant à 112°-114°, n'est autre que de la benzyldèneanthrone impure, ainsi qu'on peut le montrer, en poursuivant les cristallisations.

Des essais de condensation avec le chlorure de benzyldène, en présence de marbre en poudre, n'ont conduit qu'à des produits résineux, ou à des substances qu'il

(¹) D. R. P., n° 172930. Ref. FRIEDLÄNDER, *Fortschr.*, 1905-1907, p. 306.

nous a été impossible d'amener à un état de pureté suffisant pour une analyse.

En présence de quinoléine à 134°-135°, nous avons constaté la formation de petites quantités de benzyldèneanthrone, à côté de grandes quantités d'anthranol inaltéré.

CONDENSATION DE L'ANTHRANOL AVEC LES CÉTONES.

L'anthranol ne se condense pas avec les cétones.

Les essais entrepris avec l'acétophénone n'ont conduit à aucun résultat.

La benzophénone ne se condense pas davantage avec l'anthranol. En présence de pyridine et de pipéridine, on régénère l'anthranol inaltéré. En présence d'éthylate de sodium, il y a oxydation, et l'on retrouve de l'antraquinone.

Les résultats ont été plus favorables, en substituant à la benzophénone le chlorure de benzophénone



La pyridine se combinant rapidement au chlorure de benzophénone pour donner un ammonium quaternaire, nous avons tout d'abord opéré en présence de quinoléine, mais les produits obtenus étaient mélangés de résine. Nous avons alors procédé de la manière suivante :

On dissout 15^g,5 d'anthranol dans 75^{cm}³ de xylène; à cette dissolution, on ajoute 18^g,9 de chlorure de benzophénone. On chauffe au réfrigérant ascendant, la réaction est très vive; il y a dégagement de gaz chlorhydrique, et la liqueur prend une coloration vert foncé à reflets bruns. Après 1^h30^m, on laisse refroidir; il y a formation d'un précipité cristallin de coloration vert sale; on le filtre, on le lave avec un peu d'alcool, et on le sèche dans le vide. Le filtratum concentré par distillation, jusqu'à environ

30^{cm}³, laisse encore déposer quelques cristaux, mélangés d'un peu de résine, qu'on absorbe sur une plaque poreuse. On réunit les portions cristallines, dont le poids total est de 22^g.

On extrait alors, par 200^{cm}³ d'acétone, à l'ébullition. Une portion reste insoluble [A]; une portion passe en dissolution [B].

[A] Le poids de cette portion varie suivant les opérations de 2^g,8 à 5^g. Elle est constituée par une poudre cristalline, légèrement jaunâtre, qu'on fait recristalliser successivement dans l'acide acétique (où la substance est très peu soluble), dans le xylène et dans la pyridine.

On obtient ainsi de longues aiguilles blanches, solubles dans le chloroforme, qui n'ont pas un point de fusion net, commençant à fondre vers 246° et complètement fondues à 252° (bain, 200°) en gouttelettes vertes, avec destruction.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1428	
CO ²	0,4544	
H ² O	0,0595	
		Calculé
		pour
	Trouvé.	C ²⁸ H ¹⁸ O ² .
C pour 100.....	86,79	87,05
H » 	4,66	4,65

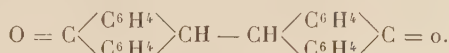
Nous avons trouvé que l'ensemble des caractères de solubilité de ce corps dans les dissolvants organiques, ainsi que ses propriétés, correspondaient à la dianthrone de Orndorff et Bliss ⁽¹⁾ et de Dimroth ⁽²⁾.

Le corps est insoluble dans les alcalis aqueux. Sa formation dans cette réaction rappelle son mode de préparation par Orndorff et Bliss, qui l'obtenaient en chauffant

⁽¹⁾ *Loc. cit*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

longuement une solution xylénique d'anthranol à la lumière et au contact de l'air. Sa formule de constitution est



[B] La solution cétonique rouge foncé est précipitée par l'eau légèrement acidulée. On obtient ainsi une substance floconneuse, jaune clair, qui est filtrée, lavée avec un peu d'eau, et séchée dans le vide. Son poids est de 16^g,2 en moyenne.

Par de nombreuses cristallisations dans le benzène et l'acide acétique, on obtient de petits prismes, à peine colorés en jaune clair, qui commencent à se ramollir vers 193° et fondent à 195°-196° en un liquide rouge rubis (bain, 190°).

L'analyse du produit, desséché à 120° à l'étuve, a donné les résultats suivants :

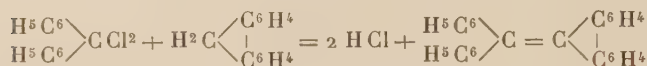
	I.		II.
Substance	0,1391		0,1384
CO ²	0,4621		0,4586
H ² O	0,0638		0,0630
	Trouvé.		Calculé
	I. II.		pour
			C ²⁶ H ¹⁸ O.
C pour 100.....	90,61	90,37	90,50
H » 	5,13	5,09	5,02

Le corps est soluble dans l'acide acétique, le chloroforme, le benzène, l'acétone, la pyridine ; il est moins soluble dans l'alcool éthylique, peu soluble dans la ligroïne, l'éther de pétrole et l'éther, insoluble dans l'eau. Ces solutions sont toutes colorées en rouge. La fluorescence est très peu marquée.

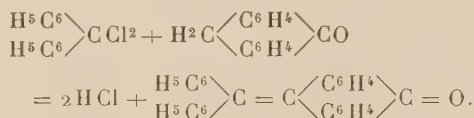
Par son mode de préparation, ce corps se rattache au biphenylènediphényléthène, que Kaufmann (1) avait ob-

(1) Ber., t. XXIX, p. 73.

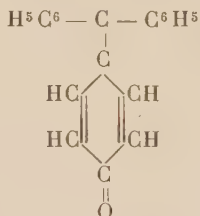
tenu dans le laboratoire de Græbe, dans l'action du chlorure de benzophénone sur le fluorène, et qui fut plus tard retrouvé dans l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'acide benzilique par Klinger et Lonnes (1). Le premier de ces modes de formation peut être formulé de la façon suivante :



On peut d'une façon analogue formuler la synthèse de notre dérivé anthracénique :



La formule que nous attribuons ainsi à notre composé en fait dans la série anthracénique l'analogue de la fuch-sone, ou diphenylquinométhane



obtenu dans la série benzénique par von Bæyer et par Bisztrisky et Herbst (2).

Toutefois, d'une part, le composé benzénique est, à l'état solide, fortement coloré en rouge; d'autre part, le dérivé fluorénique est incolore à l'état solide, mais se dissout avec une coloration jaune citron dans tous les dissol-

(1) *Ber.*, t. XXIX, p. 739, 2152, 2157.

(2) *Ber.*, t. XXXVI, p. 3558; t. XXXVII, p. 2848.

vants. Son poids moléculaire, déterminé par Klinger et Lonnes, au moyen d'une ébullioscopie dans le benzène, correspond à la formule monomoléculaire.

Le dérivé anthracénique, que nous appellerons *anthrafuchson* ou *diphénylméthylèneanthrone*, est, à l'état solide, incolore, ou à peine coloré en jaune clair; mais remarquons qu'il fond en un liquide rouge, donnant de nouveau un corps blanc par solidification, et que toutes ses dissolutions sont plus ou moins fortement colorées en rouge.

Nous avons déterminé la grandeur moléculaire de cette substance. En raison de sa faible solubilité à froid dans les dissolvants habituels, nous avons employé la méthode ébullioscopique. Les dissolvants utilisés ont été l'acétone, le benzène et le bromure d'éthylène :

1° Poids moléculaire dans l'acétone :

Poids du dissolvant.....	37 ^g ,369	
Substance I.....	0,8682	$\Delta = 0^{\circ},04$
— II.....	1,2978	$\Delta = 0^{\circ},07$

En prenant la constante théorique de l'acétone

$$K_1 = \frac{2T^2}{W} = 16,7,$$

on obtient

$$\text{I..... } M = 967 \quad \text{II..... } M = 829$$

En prenant la constante expérimentale $K_2 = 17,3$, on obtient

$$\text{I..... } M = 1001 \quad \text{II..... } M = 860$$

2° Poids moléculaire dans le benzène :

Dissolvant	42 ^g ,254	
Substance I.....	1,0470	$\Delta = 0^{\circ},07$
— II.....	1,5990	$\Delta = 0^{\circ},13$

$K = 25$, d'où l'on déduit

$$\text{I..... } M = 920 \quad \text{II..... } M = 757.$$

3° Poids moléculaire dans le bromure d'éthylène :

Dissolvant	56 ^e ,55	
Substance I.....	0,6769	$\Delta = 0^{\circ},22$
— II.....	1,0277	$\Delta = 0^{\circ},34$

$K = 64,5$, d'où l'on déduit

$$\text{I..... } M = 351 \quad \text{II..... } M = 345$$

Or, on calcule

$$\left[\begin{array}{c} \text{H}^5 \text{C}^6 - \text{C} - \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^4 \text{C}^6 \quad \text{C}^6 \text{H}^4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right] = 358, \quad \left[\begin{array}{c} \text{H}^5 \text{C}^6 - \text{C} - \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^4 \text{C}^6 \quad \text{C}^6 \text{H}^4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^2 = 716,$$

et

$$\left[\begin{array}{c} \text{H}^5 \text{C}^6 - \text{C} - \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \parallel \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}^4 \text{C}^6 \quad \text{C}^6 \text{H}^4 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \right]^3 = 1074.$$

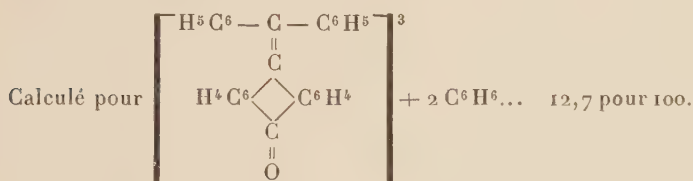
Nous avons donc affaire à un polymère se dépolymérisant sous l'action des dissolvants. Plus la dissolution est étendue, moins la dépolymérisation est avancée. Elle progresse en outre, en même temps que s'élève le point d'ébullition du dissolvant, et, dans le bromure d'éthylène, qui bout à 131°, nous avons déjà un composé monomère. La dissolution cétonique a une coloration rouge tirant légèrement sur le jaune, alors que la dissolution dans le bromure d'éthylène est rouge rubis.

Rappelons pour mémoire que les composés nitrosés vrais présentent une relation analogue entre la coloration et la grandeur moléculaire.

L'anthrafuchsone cristallise avec du benzène, et avec du bromure d'éthylène de cristallisation.

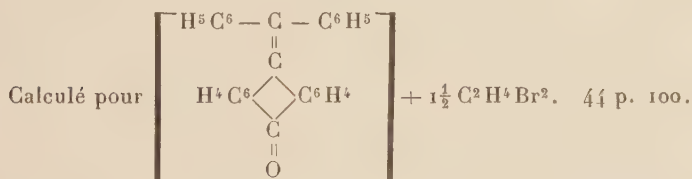
On fait cristalliser dans le benzène. On sèche rapidement les cristaux entre deux feuilles de papier-filtre, on pèse, et l'on élimine le benzène de cristallisation en maintenant à l'étuve à 110° jusqu'à poids constant.

2^g, 1206 ont donné 1^g, 8579, soit une perte de poids de 0^g, 2627, ou 12,4 pour 100.



En opérant de même pour le bromure d'éthylène, et en chauffant à 135°-140°, on a obtenu le résultat suivant :

1^g, 7462 ont donné 0^g, 9722, soit une perte de poids de 44,30 pour 100.



L'anthrafuchsone se dissout en vert foncé dans l'acide chlorhydrique alcoolique concentré, ainsi que dans l'acide sulfurique concentré. Il y a là un indice de sa salification, mais nos tentatives faites pour isoler des sels au sein de dissolvants anhydres (xylène, chloral anhydre) sont restées jusqu'ici sans résultat.

Si l'on dissout à froid l'anthrafuchsone dans un excès de chloroforme, et que, à cette dissolution rouge, refroidie par de la glace, on ajoute la quantité équivalente à 2^{mol} de brome, il n'y a pas de dégagement d'acide brom-

hydrique; mais, si l'on évapore le dissolvant dans le vide, à froid, on retrouve l'antracufuchsone inaltérée. Dès qu'on opère à chaud, il y a dégagement d'acide bromhydrique et substitution du brome. Ceci correspond complètement au cas du diphénylbiphénylèneéthène, ainsi que du tétraphényléthylène ⁽¹⁾.

Oxydée par l'acide chromique en liqueur acétique, l'antracufuchsone donne quantitativement de l'antraquinone.

La réduction de l'antracufuchsone par le zinc et l'acide acétique nous a fourni en minime quantité une substance blanche fondant à 278°-281°, à forte fluorescence violette, se dissolvant sans coloration dans le xylène; les rendements ont été trop faibles pour arriver à une purification complète. Il y a toujours une forte odeur de diphénylméthane.

Nous nous sommes adressés pour la réduction de l'antracufuchsone à une méthode due à Liebermann ⁽²⁾, qu'il avait appliquée à la préparation du dérivé diacétylé de l'antrahydroquinone, et employée plus tard par Thiele, et par Nef ⁽³⁾ pour obtenir les dérivés diacétylés de glycols éthyléniques. Elle consiste à réduire le dérivé antraquinonique par l'anhydride acétique, et la poudre de zinc, en présence d'acétate de soude fondu.

On dissout 3^g d'antracufuchsone dans 15^{cm³} d'anhydride acétique, et 5^{cm³} d'acide acétique; à la dissolution rouge foncé, on ajoute 5^g de poudre de zinc, et 3^g d'acétate de soude fondu. On chauffe au réfrigérant ascendant; la liqueur se décolore rapidement. Au bout de 10 à 12 minutes, elle est devenue jaune, à très forte fluorescence

⁽¹⁾ Cf. DORP, *Sur l'action du brome sur le tétraphényléthylène* (Ber., t. III, p. 753).

⁽²⁾ Ber., t. XXI, p. 442, 1172.

⁽³⁾ THIELE, *Ann.*, t. CCCVI, p. 142. — NEF, *Ann.*, t. CCCVIII, p. 289.

violette, en même temps qu'il se dépose quelques parcelles d'un corps jaune clair.

On essore à chaud, et l'on traite la poudre de zinc restant par le xylène bouillant, qui, par refroidissement, laisse déposer de fines aiguilles blanches. On les joint à la cristallisation provenant du filtratum acétique. On obtient ainsi 1^g,9 de substance, fondant, après une nouvelle cristallisation dans le xylène, à 220°-225°.

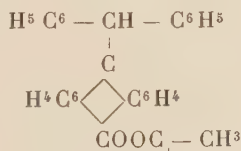
Après deux autres cristallisations dans le xylène, le point de fusion est constant. La substance commence à se ramollir vers 225°, et fond à 227°-228° en se détruisant.

Le corps se présente sous forme d'aiguilles blanches, peu solubles dans l'alcool et l'acide acétique, se dissolvant avec une très forte fluorescence violette dans l'acétone, le chloroforme, la pyridine, le xylène.

L'analyse de ce composé, desséché à 120° à l'étuve, a donné les résultats suivants :

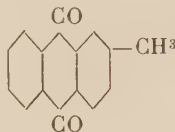
	I.	II.	
Substance.....	0,1778	0,1737	
CO ²	0,5649	0,5520	
H ² O	0,0880	0,0853	
	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour C ²⁹ H ²² O ² .
C pour 100.....	86,65	86,66	86,56
H »	5,53	5,49	5,47

L'analogie du mode de préparation de ce corps et de la méthode employée par Liebermann nous permet de lui assigner la formule de constitution

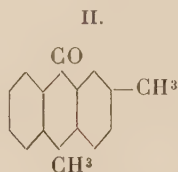
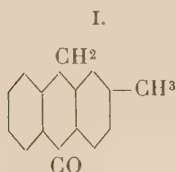


Nous avons ainsi obtenu le 10-acétoxy-9-diphénylanthrylméthane.

β-méthylantranol. — La réduction de la *β*-méthylantraquinone



par l'étain et l'acide chlorhydrique, en liqueur acétique, peut théoriquement donner lieu à la formation de deux anthranols ou anthrones isomères :



Nous nous sommes placés pour la réduction de méthylantraquinone, dans des conditions identiques à celles de la préparation de l'antranol.

On dissout dans 400^{cm³} d'acide acétique glacial 10^g de *β*-méthylantraquinone pure ($F = 175^{\circ}$), et 20^g d'étain en fine grenaille. On chauffe à l'ébullition au réfrigérant ascendant. Le liquide devient brun marron; on additionne peu à peu de 20^{cm³} d'acide chlorhydrique saturé à froid; la liqueur redevient jaune clair avec une forte fluorescence verte. On chauffe en tout pendant 45 minutes. On laisse refroidir; il ne se dépose plus de *β*-méthylantraquinone. On verse dans 200^{cm³} d'eau acidulée; il y a formation d'un précipité jaune clair, qu'on filtre, lave et dessèche dans le vide.

On fait cristalliser deux fois le corps dans l'alcool éthylique. On obtient ainsi de fines aiguilles, légèrement

colorées en jaune, et dont le point de fusion constant est de 86°-88° dans un bain préalablement chauffé à 80°.

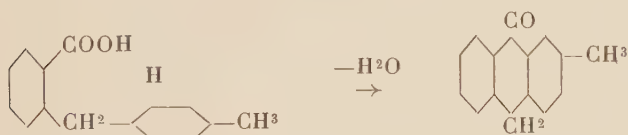
L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1527	
CO ²	0,4845	
H ² O	0,0792	
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ¹⁵ H ¹² O.
C pour 100.....	86,39	86,53
H » 	5,80	5,76

Pas plus que l'anthranol ce corps ne se dissout complètement, même à chaud, dans les alcalis aqueux.

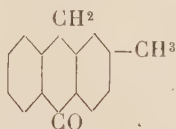
De l'analyse, ainsi que du mode de préparation, il résulte que ce corps est l'un des deux β -méthylantranols prévus par la théorie.

Limpricht (¹) a obtenu, en traitant l'acide *p*-tolylbenzoïque par l'acide sulfurique concentré, un β -méthylantranol fondant à 100°. Le mode de préparation de ce corps en détermine la constitution :



C'est donc le composé n° I.

Le point de fusion de notre β -méthylantranol différant de celui de Limpricht, il semble donc que nous devons lui assigner la formule n° II, soit



(¹) *Ann.*, t. CCCXIV, p. 241.

β-méthylanthranol et chlorure de benzophénone. — L'action du chlorure de benzophénone sur le *β*-méthylanthranol nous a conduit à un composé analogue à l'antrafuchsonne.

On dissout 5^g,5 de *β*-méthylanthranol dans le moins possible de xylène. La solution est jaune clair; on y ajoute 6^g de chlorure de benzophénone, et l'on chauffe au réfrigérant ascendant. La réaction est très vive, il y a un violent dégagement de gaz chlorhydrique, et la liqueur prend une coloration vert-brun.

Au bout de 15 minutes le dégagement gazeux a cessé; on laisse refroidir, et l'on additionne le liquide d'une petite quantité d'éther de pétrole. Il se dépose des cristaux blanc verdâtre, que l'on filtre, lave avec un peu de ligroïne, et sèche dans le vide. Poids = 7^g,3.

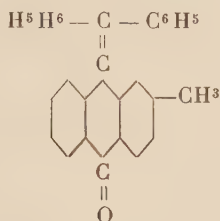
Par cristallisations répétées dans l'alcool et l'éther acétique, on obtient un corps cristallisant en tables quadratiques, légèrement jaunes, se dissolvant avec une coloration rouge dans l'alcool, l'acétone, l'éther acétique et le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole, fondant en un liquide rouge rubis à 173°-174°.

Le produit, desséché à 100°, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance.....	0,1520	
CO ²	0,5104	
H ² O.....	0,0745	
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ²⁸ H ²⁰ O.
C pour 100.....	89,96	90,32
H » 	5,49	5,37

Le mode de préparation, ainsi que les propriétés de ce

corps, en font l'homologue de l'antracénone, soit



Les rendements en produit pur sont très peu satisfaisants.

Essais de condensation de l'anthranol avec la cétone de Michler. — Nous avons fait diverses tentatives pour condenser l'anthranol avec la *pp*-tétraméthylidamido-diphénylcétone ou cétone de Michler :



En présence de chlorure de zinc, il n'y a pas condensation. Il en est de même lorsqu'on emploie comme agent de condensation le tétrachlorure d'étain.

Lorsqu'on dissout des quantités équimoléculaires d'anthranol et de cétone de Michler dans le toluène, et qu'on ajoute à la dissolution bouillante 1^{mol} d'oxychlorure de phosphore, on obtient une croûte brune amorphe qui, traitée par l'acide chlorhydrique concentré, donne un résidu résineux. Lorsqu'on alcalinise la solution chlorhydrique, on obtient un précipité amorphe, brun, d'où nous n'avons pu tirer que quelques cristaux rouges fondant indistinctement entre 260° et 270°, et en quantité trop faible pour une purification ultérieure. La solution acétique du composé amorphe teint la laine en vert. Des essais faits en présence de pyridine n'ont pas donné de meilleurs résultats.

Nous sommes alors partis de la thiocétone de Michler



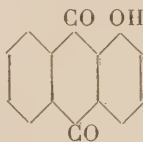
que nous avons préparée par la méthode de Wallach ⁽¹⁾, en fondant le tétraméthyldiamidodiphénylméthane avec du soufre. Chauffé sans agent de condensation au sein du xylène, l'anthranol ne réagit pas avec cette thiocétone. Si l'on emploie l'oxyde de plomb, il y a simplement formation de sulfure de plomb, et l'on régénère la cétone de Michler.

Anthranol et anhydride phtalique. — Le caractère phénolique que présente l'anthranol vis-à-vis des chlorures d'acides pouvait laisser espérer qu'en présence des agents habituels de condensation l'anthranol donnerait des composés de la nature des phtaléines.

Il n'en a rien été. Chauffé au sein du xylène avec de l'anhydride phtalique, en présence de chlorure de zinc, l'anthranol reste inaltéré. En présence d'oxychlorure de phosphore, ou de tétrachlorure d'étain, le résultat a été le même.

Nous avons abandonné pendant longtemps à froid l'anthranol et l'anhydride phtalique, au sein d'acide sulfurique concentré, sans obtenir de produit de condensation.

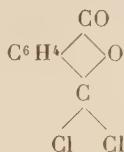
Remarquons que, malgré la présence d'un groupement phénolique nettement caractérisé, l' α -oxyanthraquinone



chauffée à 100° avec de l'anhydride phtalique, au sein d'acide sulfurique concentré, ne s'y combine pas.

(¹) *Ann.*, t. CCLIX, p. 303.

Anthranol et chlorure de phtalyle. — Le chlorure de phtalyle a, comme on sait, une constitution dissymétrique :



Il réagit sur l'anthranol par ses deux atomes de chlore.

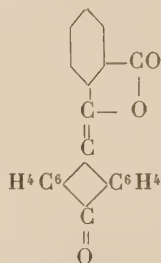
On dissout à l'ébullition 5^g d'anthranol et 5^g de chlorure de phtalyle dans le xylène. On chauffe au réfrigérant ascendant; il y a dégagement d'acide chlorhydrique, et la liqueur prend une coloration vert foncé. Au bout de 45 minutes, le dégagement gazeux a complètement cessé; par refroidissement, on obtient de petits cristaux jaune clair, mélangés d'une petite quantité de résine. On lave avec un peu d'éther, et l'on sèche sur plaque poreuse. Poids : 4^g,5. On purifie par quelques cristallisations dans le xylène, où le corps n'est pas très soluble, et dans le pseudocumène. On obtient ainsi de petits prismes jaunes, qui commencent à se ramollir vers 257° et se détruisent entre 261° et 265° en donnant un liquide orangé.

L'analyse du produit, amené à poids constant dans le vide, a donné les résultats suivants :

	I.		II.
Substance.....	0,1785		0,1790
CO ²	0,5338		0,5359
H ² O	0,0594		0,0599
	Trouvé.		Calculé
	I. II.		pour
			C ²² H ¹² O ³ .
C pour 100.....	81,56	81,65	81,48
H » 	3,68	3,74	3,70

L'analyse et le mode de préparation du corps lui

assignent la formule de constitution



soit la phtalylidèneanthrone.

Le corps se présente sous forme de petits prismes, solubles dans le pseudocumène, la pyridine, la nitrobenzine, moins solubles dans le xylène et le chloroforme, très peu solubles dans l'éther, l'acétone et l'alcool. Les solutions dans le pseudocumène, le xylène et le chloroforme présentent une belle fluorescence verte.

L'acide sulfurique concentré dissout le corps avec une coloration rouge.

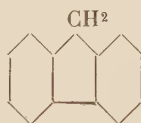
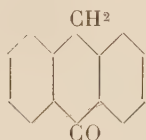
L'oxydation chromique donne de l'anthraquinone.

Malgré les tentatives faites pour saponifier la phtalylidèneanthrone par la potasse alcoolique, nous n'avons jusqu'ici obtenu, en opérant, soit avec la quantité théorique, soit avec un grand excès de potasse, que des mélanges de corps dont il nous a été impossible de séparer par fractionnement un produit fondant nettement à température constante. Nous poursuivons nos recherches sur cette réaction.

ANALOGIE DE L'ANTHRANOL ET DU FLUORÈNE.

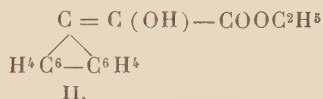
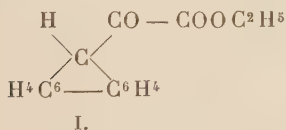
L'analogie de formation et de constitution que l'anthrafuchsone présente avec le biphenylènediphényléthène laissait espérer que l'on pourrait montrer plus nettement encore le parallélisme de réaction entre le fluorène et l'anthranol réagissant comme anthrone, et établir une

certaine homologie fonctionnelle entre le groupement carbonyle du second de ces corps avec la liaison entre les deux noyaux phényles qui ferme la chaîne pentagonale dans le premier :



Nous avons dans ce but tenté tout d'abord de condenser l'anthranol avec l'éther oxalique.

Anthranol et éther oxalique. — En présence d'éthylate de sodium, ou mieux d'éthylate de potassium, le fluorène se condense avec l'éther oxalique, ainsi que l'ont montré Wislicenus et ses élèves ⁽¹⁾ pour donner l'éther fluorène oxalique (I), composé, susceptible de réagir sous forme tautomère, qui se dissout dans les alcalis à froid, en donnant des sels se rattachant probablement à la formule de constitution (II)



L'anthranol se condense effectivement avec l'éther oxalique; toutefois, soit en présence d'éthylate, ou d'amidure de sodium, soit en présence de pyridine et de pipéridine, soit encore en présence d'éthylate de potassium, l'éther anthroneoxalique (?) se produit en si petite quantité, qu'il nous a été impossible jusqu'ici, malgré de nombreux essais, de l'amener à un état de pureté permettant une analyse.

(1) *Ber.*, t. XXXV, p. 762.

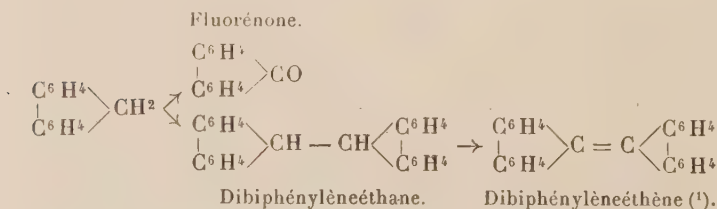
Voici, par exemple, un de nos essais :

On dissout dans le xylène à l'ébullition 7^g,8 (1^{mol}) d'anthranol et 5^g,8 (1^{mol}) d'oxalate d'éthyle. On ajoute à cette dissolution 1^g,5 (1^{mol}) de potassium, dans 10^{cm}³ d'alcool absolu. La liqueur, primitivement jaune, devient rouge foncé ; la réaction est très vive ; on chauffe pendant 4 heures au réfrigérant ascendant.

Par refroidissement apparaissent quelques cristaux ; on acidule la liqueur par un courant de gaz chlorhydrique ; il se forme un abondant précipité jaune, que l'on filtre. On concentre le filtratum xylénique par distillation, et l'on obtient ainsi une nouvelle portion cristallisée. On traite l'ensemble des parties cristallisées par la potasse binormale, à froid ; la plus grande partie reste insoluble, c'est de l'anthraquinone ; une portion s'y dissout en jaune orangé ; en acidulant, on obtient un corps jaune, commençant à se ramollir vers 200°, mais en trop faible quantité pour que nous ayons jamais pu l'amener à point de fusion constant.

Oxydation de l'anthranol. — La deuxième réaction à laquelle nous nous sommes adressés pour mettre en évidence l'analogie possible entre l'anthrone et le fluorène est l'oxydation.

On peut résumer ainsi qu'il suit les différents stades d'oxydation du fluorène :



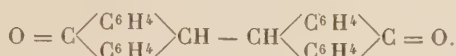
(1) DE LA HARPE et VAN DORP, *Ber.*, t. VIII, p. 1049. — GRÆBE et MANTZ, *Ber.*, t. XXV, p. 3146 ; *Ann.*, t. CCXC, p. 238. — GRÆBE et STINDT, *Ann.*, t. CCXCI, p. 1. — WEISSBERGER, *Ber.*, t. XXXIV, p. 1661.

Alafluorénone correspond évidemment l'anthraquinone.

Le dibiphénylèneéthane aussi bien que le dibiphénylèneéthène ont été préparés en dirigeant les vapeurs de fluorène sur l'oxyde de plomb à haute température.

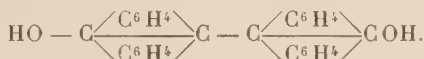
Ce procédé d'oxydation était inapplicable à l'anthrone.

Le composé correspondant au dibiphénylèneéthane est connu depuis longtemps; c'est la dianthrone, que nous avons déjà rencontrée souvent parmi les produits secondaires de nos réactions :



C'est Dimroth ⁽¹⁾ qui le premier en détermina la véritable composition. Il indiqua une méthode pratique de préparation, qui consiste à oxyder l'anthranol en solution acétique par le perchlorure de fer.

Tout récemment M. Hans Meyer ⁽²⁾ a isolé, parmi les produits de réduction de l'anthraquinone, un composé isomère de la dianthrone, et qui en constitue en même temps la forme tautomère : le dianthranol



Le dianthranol est soluble dans les alcalis aqueux en rouge foncé, alors que la dianthrone de Dimroth y est insoluble.

Nous avons constaté la formation de petites quantités de dianthrone, à côté d'anthraquinone, et de dianthraquinone, dont il sera parlé ultérieurement, dans l'oxydation de l'anthranol par l'oxyde jaune de mercure, au sein du sulfure de carbone.

Anthranol et phénanthrènequinone. — Dans l'espoir

⁽¹⁾ Ber., t. XXXIV, p. 223.

⁽²⁾ Ber., t. XLII, p. 143; Monatshefte, t. XXX, p. 165-177.

d'obtenir un produit de condensation de l'antranol avec la phénanthrènequinone, nous avons chauffé ces deux corps en solution acétique.

On dissout 8^g de phénanthrènequinone (1^{mol}) et 7^g,6 (1^{mol}) d'antranol dans 70^{cm}³ d'acide acétique à l'ébullition. La dissolution est brun foncé. On chauffe pendant 2 heures au réfrigérant ascendant. Il se forme au sein de la liqueur un précipité cristallin. On laisse refroidir, on filtre et l'on purifie par cristallisations répétées dans le pseudocumène. Le corps se présente alors sous forme de petits prismes blancs, très peu solubles dans l'alcool amylique et l'éther, peu solubles dans l'acide acétique et le xylène, solubles dans le chloroforme, la pyridine et la nitrobenzine, fondant entre 230° et 250° en gouttelettes vertes (bain, 200°), ne se dissolvant pas dans les alcalis aqueux, et donnant par oxydation chromique de l'antraquinone.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

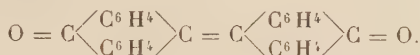
Substance.....	0,1834	
CO ²	0,5846	
H ² O	0,0764	
		Calculé pour C ²⁸ H ¹⁸ O ² .
	Trouvé.	
C pour 100.....	86,93	87,04
H » 	4,66	4,66

Le corps présente les mêmes caractères que la dianthrone de Dimroth.

La phénanthrènequinone a donc agi simplement comme oxydant. Les rendements en dianthrone sont de 70 à 80 pour 100 de la théorie.

Dianthraquinone. — Au bidiphénylèneéthène correspondrait dans la série de l'antraquinone la bianthrone,

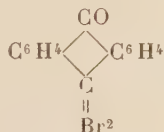
ou dianthraquinone



La synthèse de ce composé a été réalisée par M. Hans Meyer ⁽¹⁾ en oxydant le dianthranol (soluble dans les alcalis) par des oxydants faibles, tels que le perchlorure de fer, le permanganate de potassium ou la solution iode-iodure de potassium.

Nous avons déjà tenté, sans succès, la préparation de ce corps en partant de l'anthrone.

On pouvait espérer l'obtenir d'une façon analogue à l'antrafuchsone, en faisant réagir la dibromanthrone ⁽²⁾



sur l'anthranol au sein du xylène bouillant.

Dans cette réaction, il y a dégagement d'acide bromhydrique, la liqueur devient vert foncé, mais nous n'avons pu jusqu'ici retirer aucun composé défini parmi les produits de la réaction. On retrouve en grande quantité de l'anthraquinone.

Ziegler ⁽³⁾ avait préparé le tétraphényléthylène en fondant le tétraphénylméthane avec du soufre. Nous avons fait réagir le soufre sur l'anthranol; mais, soit que nous ayons opéré avec le soufre en fusion, soit que nous ayons dissous les deux corps dans le xylène ou le pseudocumène à l'ébullition, les résultats de ces expériences n'ont jamais été bien nets. La réaction est très lente. Il y a dégagement d'hydrogène sulfuré; il se forme dans certains cas des produits résineux. Nous avons pu

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

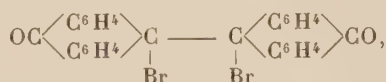
⁽²⁾ *Ber.*, t. XXI, p. 1176.

⁽³⁾ *Ber.*, t. XXI, p. 780.

cependant isoler de petites quantités d'un corps peu soluble dans le xylène, cristallisant en aiguilles blanches, fusibles en vert entre 230° et 235°, insolubles dans les alcalis, et présentant tous les caractères de la dianthrone.

L'oxydation a donc été incomplète.

Oxydation de la dianthrone. — Nous nous sommes alors adressé, comme matière première, à la dianthrone de Dimroth. Nous espérons, en faisant réagir le brome sur ce composé, obtenir le dérivé bromé :



et arriver ainsi à la dianthraquinone. En opérant en dissolution dans le chloroforme, l'action du brome est extrêmement lente, et, après avoir chauffé 4 heures au réfrigérant ascendant, on retrouve la majeure partie de la dianthrone inaltérée.

Divers essais d'oxydation au moyen de l'eau oxygénée en présence de pyridine ne nous ont conduit à aucun résultat précis.

Nous sommes en revanche arrivés au but, en employant comme agent oxydant le nitrite d'amyle en présence de pyridine.

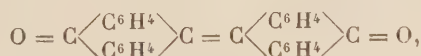
On dissout dans 70^{cm³} de pyridine 11^g, 5 de dianthrone. La solution est brune, à fluorescence verte; on y ajoute peu à peu 7^g, 5 de nitrite d'amyle (léger excès pour 1^{mol}). La solution prend une teinte vert foncé. Il y a dégagement de vapeurs nitreuses. On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 10 minutes. On laisse refroidir lentement, il se dépose de longues aiguilles jaune serin. On filtre, on lave avec un peu d'éther de pétrole, et on laisse macérer la substance pendant 30 minutes avec de l'acide chlorhydrique concentré étendu de son volume d'eau, afin de la débarrasser de la pyridine qu'elle retient énergiquement,

On filtre, on dessèche dans le vide et l'on fait cristalliser alternativement dans le nitrobenzène, et le pseudocumène. Les solutions sont à chaud d'un beau vert émeraude, alors que, à froid, elles deviennent jaunes, en même temps que se dépose la substance, en longues aiguilles jaunes. Le point de fusion est situé au-dessus de 300° ; mais, plongée dans un bain préalablement chauffé à 200° , la substance commence à devenir verte dès 240° .

L'analyse du produit desséché à 140° a donné les résultats suivants :

Substance	0,1568	
CO ²	0,5023	
H ² O	0,0554	
		Calculé
	Trouvé.	pour
		C ²⁸ H ¹⁶ O ² .
C pour 100.....	87,37	87,50
H » 	3,95	4,16

Un certain nombre des caractères de notre substance, en particulier la coloration des dissolutions, concordent avec ceux du corps préparé par M. Hans Meyer. Son analyse, ainsi que la méthode qui nous a servi à le préparer, nous permettent de lui assigner la formule de constitution



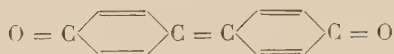
soit la dianthraquinone.

L'oxydation par l'acide nitrique fumant donne de l'antraquinone.

M. Hans Meyer s'étant dans son Mémoire réservé l'étude de ce composé, nous avons interrompu nos recherches sur ce sujet.

Remarquons toutefois que la dianthraquinone constitue, dans la série anthracénique, l'homologue de la diphéno-

quinone



préparée par Willstätter et Kalb (1).

ACTION DU CHLOROFORME ET DE LA POTASSE SUR L'ANTHRANOL.

La réaction du chloroforme, en présence de potasse alcoolique, sur l'anthranol, est très compliquée. Nous nous réservons d'en poursuivre l'étude approfondie. Nous ne décrirons ici que l'un des produits qui prennent naissance dans ce processus, et qui, d'ailleurs, constitue, dans les différentes conditions où nous avons opéré, le produit principal de la réaction.

On dissout à l'ébullition 19^g,4 d'anthranol dans 60^{cm}³ de chloroforme. A la dissolution, maintenue bouillante, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on ajoute peu à peu une dissolution de 17^g,4 de potasse (théorie pour 3^{mol} : 16^g,8) dans 200^{cm}³ d'alcool. La réaction est très vive; dès les premières gouttes, la liqueur devient rouge, puis verte; il y a dégagement gazeux [action de la potasse sur le chloroforme (2)], en même temps que se dépose un précipité cristallin blanc au fond du ballon.

On chauffe pendant 30 minutes afin d'achever la réaction. On distille au bain-marie environ 50^{cm}³ de liquide contenant l'excès de chloroforme qui n'a pas réagi et un peu d'alcool. On étend d'un peu d'eau. La portion insoluble est faible, et contient de l'antraquinone.

La solution alcaline est vert foncé; on la verse peu à peu dans un excès d'acide chlorhydrique concentré étendu de son volume d'eau. Il y a formation d'un précipité rouge orangé, d'abord légèrement résineux, mais devenant

(1) *Ber.*, t. XXXVIII, p. 1232.(2) *Monatshefte*, t. XXIX, p. 573.

bientôt solide. On filtre, on lave à l'eau, et l'on dessèche dans le vide. Le poids du produit brut est de 19^g, 7.

On extrait cette substance à l'ébullition par 100^{cm}³ de xylène. Par concentration, la solution xylénique brune, à forte fluorescence verte, donne des mélanges de produits chlorés, sur l'étude desquels nous nous proposons de revenir.

Le résidu insoluble dans le xylène, dont le poids est de 11^g, 5, a été purifié par cristallisation, soit dans la diméthylaniline, soit dans le nitrobenzène (dans ce dernier dissolvant il semble toutefois qu'il y ait une légère oxydation), soit encore dans la quinoléine. Il se présente sous forme de petits prismes, rouge, grenat, insolubles dans presque tous les dissolvants habituels, alcool amylique, acide acétique, pyridine, chloroforme, pseudocumène, solubles à l'ébullition dans le phénol (mais cristallisant mal dans ce solvant), solubles dans la diméthyl et diéthylaniline, dans la quinoléine.

Le corps fond au-dessus de 300°.

La potasse alcoolique la redissout partiellement en vert bleu foncé.

L'acide sulfurique concentré donne également une coloration vert foncé.

L'analyse de la substance cristallisée deux fois dans le nitrobenzène, et séchée pendant 45 minutes à l'étuve à 160°, a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Substance.....	0,2017	0,1996	0,2030
CO ²	0,6428	0,6375	0,6498
H ² O	0,0788	0,0825	0,0744

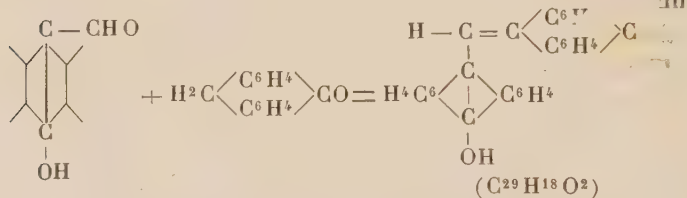
Trouvé.

	I.	II.	III.
C pour 100.....	86,92	87,12	87,30
H » 	4,36	4,62	4,26

L'analyse d'une épreuve cristallisée dans la quinoléine, amenée à poids constant dans le vide, sans chauffer, qui ne donnait pas de résultat positif à l'essai d'azote, et qui, par conséquent, ne contenait pas de quinoléine de cristallisation, a donné les résultats suivants :

Substance	0,1940	
CO ²	0,6181	
H ² O	0,0818	
		Calculé pour C ²⁹ H ¹⁸ O ² .
	Trouvé.	
C pour 100.....	86,90	87,44
H » 	4,71	4,52

La formation du composé C²⁹H¹⁸O² peut s'interpréter de la manière suivante. On peut admettre que dans une première phase il y ait formation d'une aldéhyde oxyanthracénique suivant la réaction classique de Tiemann-Reimer. Dans une seconde phase, cette aldéhyde condensant, de la manière déjà indiquée ci-dessus, 1 mol d'anthrone, donnerait un dérivé du dianthane



Nous appellerons ce composé 10-oxyanthrylméthylène-anthrone-9.

Les essais faits jusqu'ici pour obtenir des produits de réduction de cette substance, en additionnant les solutions alcalines à froid avec de la tournure d'aluminium, ou à chaud, avec de la poudre de zinc, n'ont conduit à aucun résultat. L'aluminium et la soude ne donnent pas de

réduction; et le zinc donne un produit orangé qu'il nous a été impossible d'amener à point de fusion constant.

L'oxydation nitrique ou chromique en liqueur acétique donne de l'anthraquinone.

Benzoylation. — On met en suspension 3^g d'oxanthrylméthylèneanthrone dans 20^{cm³} de pyridine et l'on ajoute 4^g de chlorure de benzoyle. La réaction est très vive et la liqueur prend une coloration rouge orangé, avec fluorescence verte. Tout le corps solide en suspension ne se dissout pas; on refroidit. Au bout de 15 minutes, on verse dans de l'acide chlorhydrique additionné de quelques morceaux de glace. On obtient ainsi une résine orangée; on décante l'acide chlorhydrique et l'on chauffe avec 20^{cm³} d'alcool éthylique. La résine devient cristalline. Poids : 3^g,2. On purifie en dissolvant dans le chloroforme et en précipitant par l'éther de pétrole, puis, par cristallisation dans le xylène bouillant, où le corps se dissout avec une forte fluorescence verte.

La substance se présente sous forme de petits prismes hexagés, donnant une poudre jaune canari, se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré avec une coloration verte dans l'acide sulfurique concentré fondant à 216°-218°.

L'analyse du produit, séché à 150° à l'étuve, a donné les résultats suivants :

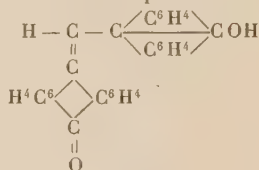
	I.		II.
Substance.....	0,1958		0,2002
CO ²	0,6163		0,6316
H ² O	0,0808		0,0801
	Trouvé.		Calculé
			pour
	I.	II.	C ³⁶ H ²² O ³ .
C pour 100	85,85	86,04	86,04
H »	4,61	4,47	4,23

Nous avons saponifié ce dérivé; on abandonne 1^g,2 du

dérivé benzoylé d'abord à froid, au contact d'une solution de 1^g,5 de potasse dans 30^{cm}³ d'alcool. La liqueur prend immédiatement une teinte vert foncé. On achève la saponification en chauffant 30 minutes au bain-marie. La couleur de la dissolution devient bleuâtre. Une très petite portion reste insoluble. On filtre, on acidule et l'on obtient ainsi une poudre rouge qui, cristallisée une fois dans le nitrobenzène, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance	0,2064
CO ²	0,6560
H ² O	0,0823

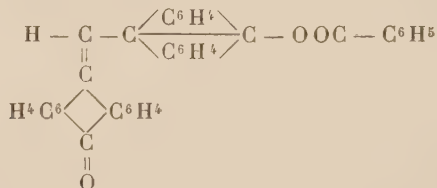
Calculé pour



Trouvé.

C pour 100.....	86,68	87,44
H » 	4,46	4,52

Notre composé est donc bien le dérivé benzoylé de l'oxyanthrylméthylèneanthrone. Sa formule de constitution est donc



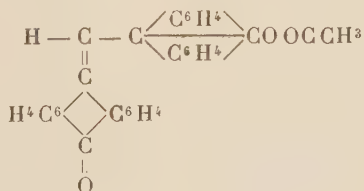
Acétylation. — 4^g d'oxyanthrylméthylèneanthrone sont maintenus en suspension, au sein d'une solution de 5^g d'acétate de soude fondu dans 40^g d'anhydride acétique. Même après 4 heures d'ébullition au réfrigérant ascendant, toute la substance solide n'est pas entrée en disso-

lution, mais elle a pris une coloration orangée. On verse dans un excès d'alcool méthylique, et l'on chauffe au bain-marie, afin d'éliminer une partie de l'anhydride acétique en excès, à l'état d'acétate de méthyle. On obtient ainsi une substance orangée, qu'on purifie par cristallisations répétées dans le xylène et le pseudocumène. Le corps se présente sous forme de petits prismes, jaunes à froid, et orangés à chaud, fondant à 201°-202°, peu solubles dans les alcools et l'acide acétique, solubles dans le chloroforme, et dont l'analyse a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1731	0,1794	0,1725
CO ²	0,5321	0,5525	0,5315
H ² O	0,0735	0,0771	0,0730

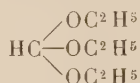
	Trouvé.			Calculé pour C ³¹ H ²⁰ O ³
	I.	II.	III.	
C pour 100.....	83,83	83,99	84,03	84,55
H »	4,75	4,80	4,76	4,53

Le mode de préparation, ainsi que l'analyse de ce composé, nous permettent de lui attribuer la formule de constitution



Ajoutons encore que nous poursuivons actuellement l'étude de la réaction du chloroforme sur l'anthranol en présence de potasse aqueuse. Là encore nous retrouvons, parmi les produits de la réaction, l'oxanthrylméthylène-anthrone.

L'anthranol et l'orthoformiate d'éthyle



chauffés suivant la méthode employée par Claisen ⁽¹⁾ au sein d'anhydride acétique, n'ont donné que de l'acétylanthranol.

Anthranol et phénylchloroforme. — Lorsqu'on chauffe l'anthranol avec le phénylchloroforme,



il y a départ d'acide chlorhydrique et formation d'un produit de condensation.

On chauffe au réfrigérant ascendant pendant 2 heures une solution de 20^g d'anthranol et de 20^g de phénylchloroforme dans 50^{cm}³ de toluène. Il y a dégagement de gaz chlorhydrique; la liqueur devient brun foncé. Par refroidissement, se déposent de petits cristaux bruns, qu'on filtre, lave avec un peu d'éther et sèche (poids = 20^g). On les traite à l'ébullition par 100^{cm}³ d'acétone. Il reste une portion insoluble (2^g,5 en moyenne), qui est constituée par de la dianthrone. La solution cétonique brune est concentrée au bain-marie; elle abandonne de petits prismes gris, fondant entre 150° et 155°. On les purifie par quelques cristallisations dans le toluène et dans l'acétone.

On obtient ainsi de petits prismes, presque blancs, solubles avec une légère fluorescence verte dans l'acétone, le chloroforme et le xylène, fondant à 158°-159°, et qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.
Substance.....	0,1917	0,1843
CO ²	0,4986	0,4809
H ² O.....	0,0720	0,0674

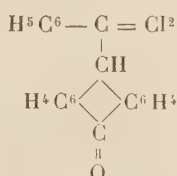
⁽¹⁾ Ber., t. XXVI, p. 2730.

Le corps contient du chlore :

0,1927 de substance ont donné 0,1544 de AgCl.

	Trouvé.			Calculé pour C ²⁰ H ¹⁴ OCl ² .
	I.	II.	III.	
C pour 100.....	70,94	71,15		71,39
H »	4,20	4,09		3,96
Cl »	»	»	19,81	20,11

L'analyse et le mode de préparation de ce corps permettent de lui attribuer la constitution suivante :



soit la dichlorobenzylanthrone.

Par des cristallisations trop répétées, surtout dans des dissolvants à point d'ébullition élevé, le corps se détruit, probablement avec perte d'acide chlorhydrique, ainsi que le prouvent les analyses suivantes d'une épreuve cristallisée une fois dans le xylène, puis trois fois dans le toluène, et dont le point de fusion s'était abaissé à 157°-157°, 5 :

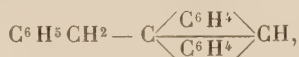
	I.	II.
Substance.....	0,1864	0,1848
CO ²	0,4957	0,4950
H ² O	0,0671	0,0690

	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	72,50	73,05
H »	4,02	4,17

Traité par la potasse alcoolique, le corps donne une résine jaune; l'éthylate de sodium ne fournit également que des produits résineux. Il en est de même lorsqu'à une

solution bouillante du corps dans le xylène on ajoute du potassium en petits fragments.

Des essais de réduction par l'alcool amylique et le sodium ont conduit à une forte proportion de produits résineux, d'où l'on a pu retirer quelques cristaux blancs se dissolvant avec fluorescence violette et fondant vers 274° , mais en trop petite quantité pour pouvoir être amené à l'état de pureté analytique. Nous espérons ainsi obtenir le benzylanthracène de Bach⁽¹⁾



mais ce corps fond à 119° .

Dichlorobenzylanthrone et pyridine. — Traitée par la pyridine, la dichlorobenzylanthrone perd 1^{mol} d'acide chlorhydrique.

On chauffe à l'ébullition, pendant 4 heures, 4^g de dichlorobenzylanthrone, en dissolution dans la pyridine ; la liqueur devient rouge foncé ; on laisse refroidir et l'on verse peu à peu dans un excès d'acide chlorhydrique concentré, refroidi par de petits fragments de glace. Il se précipite une poudre grise, qu'on redissout dans l'acide acétique et reprécipite par l'eau froide, afin d'éliminer complètement la pyridine qu'elle retient. On purifie par cristallisations dans l'alcool méthylique, où le corps se dissout en rouge à chaud.

Le composé se présente alors sous forme de petits prismes, presque blancs, se ramollissant à 128° , fondant à 130° - 131° en un liquide jaune clair, se dissolvant avec une très légère fluorescence verte dans le benzène, le chloroforme et l'acétone, très peu solubles dans la ligroïne, donnant une coloration rouge foncé avec l'acide sulfurique concentré.

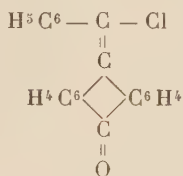
(¹) *Loc. cit.*

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1770	0,1799	0,2025
CO ²	0,5161	0,5228	»
H ² O	0,0656	0,0684	»
AgCl.....	»	»	0,0890

	Trouvé.			Calculé pour C ²¹ H ¹³ O Cl.
	I.	II.	III.	
C pour 100.....	79,53	79,27	»	79,62
H »	4,14	4,25	»	4,10
Cl »	»	»	10,88	11,22

L'analyse montre que l'action de la pyridine a été d'éliminer 1^{mol} d'acide chlorhydrique. Nous pouvons attribuer à ce composé la formule de constitution



soit la chlorophénylméthylèneanthrone.

ANTHRANOL ET AMINES AROMATIQUES.

Merz et Weith ⁽¹⁾ tout d'abord, puis Græbe ⁽²⁾, ont montré que, sous l'action d'agents de condensation tels que le chlorure de calcium, ou même l'acide chlorhydrique, les naphthols sont susceptibles de s'unir aux amines aromatiques, avec élimination de 1^{mol} d'eau, pour donner des arylnaphtylamines.

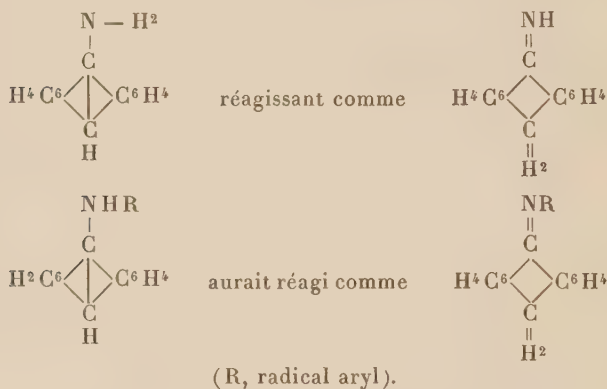
Nous avons appliqué cette réaction à l'anthranol.

(¹) MERZ et WEITH, *Ber.*, t. XIII, p. 1299.

(²) GRÆBE, *Ber.*, t. XIII, p. 1850. — Cf. aussi BENZ, *Ber.*, t. XVI, p. 17. — FRIEDLANDER, *Ber.*, t. XVI, p. 2075.

L'expérience a montré que l'élimination d'eau se faisait sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un agent de condensation. On obtient ainsi des corps ayant la composition des arylanthramines, mais ne présentant pas les réactions des bases secondaires de la série benzénique ou naphthalénique. Il nous a été jusqu'ici impossible d'en obtenir soit un dérivé nitrosé, soit un dérivé benzoylé.

Les travaux de Kaufler et Suchanek ⁽¹⁾ sur la méso-anthramine laissaient supposer que les arylanthramines pourraient, de même que l'anthranol et la mésoanthramine, réagir sous forme tautomère :



Aucune des expériences faites dans le but de démontrer cette tautométrie n'a donné jusqu'ici de résultat. En particulier, l'action des aldéhydes aromatiques dans les conditions identiques à celles employées pour l'anthranol a laissé les corps inaltérés.

L'étude de ces substances demande de nouvelles recherches, que nous nous réservons d'entreprendre.

On chauffe, pendant 30 minutes environ, l'anthranol avec un excès d'amine; on verse le produit de la fusion dans l'acide acétique ou dans l'alcool. Il y a formation

(¹) *Loc. cit.*

d'un précipité jaune, qu'on filtre, lave et sèche. On le reprend par agitation à froid avec de l'alcool éthylique, saturé d'acide chlorhydrique. Une portion reste insoluble; elle est constituée par de l'anthraquinone. De la dissolution chlorhydrique brun rouge l'eau précipite une poudre jaune serin, à belle fluorescence verte (même à l'état solide), qui, séchée dans le vide, a été purifiée par cristallisation dans le toluène.

Ces corps se présentent sous forme de lamelles, ou d'aiguilles jaunes, à très intense fluorescence verte, se dissolvant avec une belle fluorescence verte, mais qui se détruisent avec la plus grande facilité par plusieurs cristallisations, ainsi que le prouvent les analyses indiquées ci-dessous pour la β -naphtylanthraminé.

Phénylanthramine. — Avec l'aniline, on obtient la phénylanthramine, corps fondant à 197° - 198° , qui, cristallisé trois fois dans le benzène et séché à l'étuve à 120° , a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1715
CO ²	0,5557
H ² O.....	0,0880
	Trouvé.
C pour 100.....	88,89
H »	5,77

La même substance, cristallisée deux fois dans l'acide acétique, fond à 203° , et, séchée à 120° à l'étuve, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Substance.....	0,1659	
CO ²	0,5382	
H ² O.....	0,0845	
	Calculé	
	pour	
	C ²⁰ H ¹⁵ N.	
C pour 100.....	88,48	89,22
H »	5,69	5,57

α-naphtylanthramine. — Avec l'*α*-naphtylamine, nous avons obtenu l'*α*-naphtylanthramine, composé se dissolvant à chaud, en jaune foncé, avec une forte fluorescence verte, fondant à 199°, et donnant à l'analyse les résultats suivants :

Substance.....	0,1604	0,1628	
CO ²	0,5278	0,5384	
H ² O.....	0,0704	0,0777	
	Trouvé.		Calculé
	I.	II.	pour
C pour 100.....	89,74	90,19	C ²⁴ H ¹⁷ N.
H »	4,91	5,33	90,28
			5,32

β-naphtylanthramine. — Avec la *β*-naphtylamine, nous avons obtenu la *β*-naphtylanthramine, qui, cristallisée dans le xylène, se ramollit vers 206°, puis fond à 211° (bain, 200°), et qui, recristallisée dans l'alcool amylique, conserve le même point de fusion.

L'analyse du composé, desséché dans le vide, a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1815	0,1651	0,1655	
CO ²	0,5985	0,5487	0,5484	
H ² O.....	0,0829	0,0810	0,0814	
	Trouvé.			Calculé
	I.	II.	III.	pour
C pour 100...	89,93	90,63	90,35	C ²⁴ H ¹⁷ N.
H » ...	5,11	5,48	5,50	90,28
				5,32

Recristallisée dans l'acide acétique bouillant, la substance fond à 212°-214°, et donne à l'analyse les résultats suivants :

Substance.....	0,1751	
CO ²	0,5746	
H ² O.....	0,0877	
	Trouvé.	
C pour 100.....	89,50	
H »	5,60	

Une deuxième cristallisation de la même substance, suivie encore d'analyse, nous a donné (après dessiccation à 120° à l'étuve) les résultats suivants :

Substance	0,1862
CO ²	0,6088
H ² O... ..	0,0922
	Trouvé.
C pour 100.....	89,12
H »	5,53

On voit donc que les cristallisations successives amènent une destruction de la substance.

Répétons que nous ne saurions assigner jusqu'ici une formule de constitution à ces composés, et c'est sous toutes réserves que nous les dénommons *arylanthramines*, les réactions des amines secondaires ayant échoué sur nos composés. Ce sont des bases extrêmement faibles, ne se dissolvant même pas dans l'acide chlorhydrique concentré aqueux.

La *p*-amidophénol n'a pas donné de produit de réaction avec l'anthranol. Il y a destruction.

ANTHRANOL ET PENTACHLORURE DE PHOSPHORE.

Dans le but d'obtenir le monochloranthracène-9, fusible à 103°⁽¹⁾, nous avons fait réagir le pentachlorure de phosphore sur l'anthranol. L'expérience a prouvé que l'action du perchlorure de phosphore conduisait à des résultats absolument différents de ceux que nous en attendions.

Si l'on fait réagir molécule à molécule l'anthranol en dissolution dans le xylène bouillant et le pentachlorure de phosphore, il y a formation d'un composé jaune, insoluble dans tous les dissolvants habituels, se résinifiant

(¹) PERKIN, *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, p. 465.

facilement, contenant du chlore et du phosphore, et que nous n'avons pu amener à l'état de pureté.

La réaction donne des résultats plus satisfaisants, en opérant au sein du chloroforme :

On dissout 30^g d'anthranol (1^{mol}) dans 110^{cm}³ de chloroforme à l'ébullition; on y ajoute, par petites portions, 32^g de pentachlorure de phosphore. La réaction est très vive; la liqueur prend une teinte rouge à fluorescence verte, en même temps que se dépose au fond du ballon un corps de couleur orangée.

On chauffe pendant 30 minutes, on laisse refroidir et l'on essore; mais, à peine arrivé au contact de l'air, le composé orangé, qui donne avec la perle d'oxyde de cuivre la réaction du chlore, se transforme très rapidement en une poudre jaune clair, ne renfermant plus de chlore.

On achève la transformation du corps orangé en chauffant 30 minutes au bain-marie avec de l'eau (l'eau prend une forte fluorescence violette). On refroidit, on filtre et l'on sèche dans le vide le composé résultant.

On purifie le corps en le faisant cristalliser alternativement dans le nitrobenzène, et dans la diéthylaniline, où il est toutefois très peu soluble, avec une légère fluorescence verte. Il se présente sous forme de petits prismes jaune très clair, fondant avec destruction entre 298° et 300°. Cristallisée dans le nitrobenzène et séchée à 120° à l'étuve au contact de l'air, la substance brunit légèrement. Nous l'avons desséchée sous 10^{mm} de pression à 100°. Elle est alors parfaitement stable, et conserve son point de fusion.

La substance ne contient pas de phosphore, ainsi que nous nous en sommes assurés en l'oxydant par le permanganate de potasse en liqueur nitrique.

	I.	II.
Substance.....	0,1551	0,1775
CO ³	0,4567	0,5219
H ² O.....	0,0550	0,0902

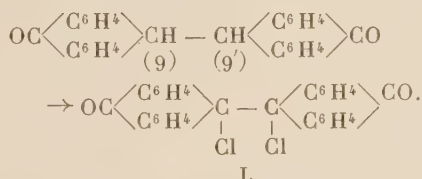
	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	80,30	80,19
H »	3,96	4,42

Substance cristallisée quatre fois dans la diéthylaniline :

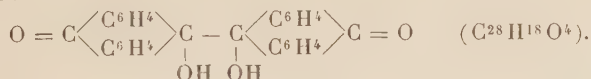
	I.	II.
Substance.....	0,1833	0,1875
CO ²	0,5402	0,5511
H ² O.....	0,0710	0,0723

	Trouvé.		Calculé pour C ²⁸ H ¹⁸ O ⁴ .
	I.	II.	
C pour 100.....	80,37	80,16	80,38
H »	4,38	4,30	4,2

On peut admettre, pour expliquer la formation du composé C²⁸H¹⁸O⁴, qu'il y a eu tout d'abord formation de dianthrone; deuxièmement, substitution de 2^{at} d'hydrogène-9.9' par du Cl, sous l'action du perchlore de phosphore :



Le composé I serait le composé orangé; c'est un chlorure d'oxanthranol facilement décomposable par l'eau, comme tous les corps de cette famille, et donnant alors le corps



Ce serait donc le dioxanthranol.

Nous n'admettons toutefois cette formule de constitution que sous les plus extrêmes réserves.

Le corps oxydé par l'acide nitrique fumant donne quantitativement de l'anthraquinone; mais, traité par le chlorure de benzoyle seul, il n'y a ni formation d'un dérivé benzoylé, ni déshydratation.

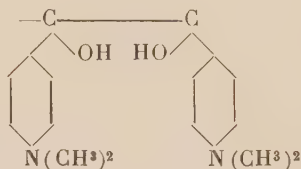
Chauffée avec du chlorure de benzoyle, en présence de pyridine, ou de quinoléine, la substance est restée inaltérée.

L'acide sulfurique concentré l'oxyde à 100°, avec dégagement de gaz sulfureux, sans donner lieu, comme nous le pensions, à une déshydratation.

TROISIÈME PARTIE.

Action de la diméthylaniline sur l'anthraquinone en présence de chlorure d'aluminium.

MM. Haller et Guyot (1) ont montré que, sous l'action du chlorure d'aluminium anhydre, la diméthylaniline se condense avec les corps contenant deux carbonyles en position α : CO—CO, pour donner des dérivés contenant le complexe



ils ont appliqué cette réaction au benzyle, et à l'isatine.

Dans leur Communication, ils annoncent avoir commencé à étudier cette réaction dans le cas de l'anthraquinone dans les mêmes conditions.

Sur les conseils de M. Haller, nous avons repris cette réaction.

(1) *Comptes rendus*, t. CXLIV, p. 947.

Dans un ballon bien sec, on introduit 40^g de diméthylaniline rectifiée et 40^g d'anthraquinone. L'anthraquinone n'entre pas complètement en dissolution, même lorsqu'on chauffe au bain-marie. La diméthylaniline prend une coloration rouge foncé. Dans un second ballon contenant 150^g de diméthylaniline, on projette peu à peu en refroidissant 50^g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé. Le chlorure ne se dissout pas complètement; il en reste toujours 3^g à 5^g au fond du ballon. La dissolution est vert foncé.

On verse par petites portions le contenu de ce second ballon dans le premier, que l'on a préalablement refroidi. La réaction n'est pas vive; l'échauffement n'est sensible que pour les premières portions, et l'on peut à la fin verser assez rapidement. On chauffe pendant 30 minutes au bain-marie, en agitant de temps en temps. On obtient ainsi un liquide bleu-violet foncé, contenant des particules en suspension. On refroidit, et l'on ajoute dans le ballon de la glace, afin de détruire la combinaison aluminique formée. On verse alors dans le ballon une dissolution de 200^{cm³} d'acide chlorhydrique concentré dans 300^{cm³} d'eau. Il se forme une liqueur vert foncé, et un précipité léger, nageant au sein de la liqueur. On filtre le précipité, on le sèche et on l'extrait au xylène bouillant, qui abandonne par refroidissement de l'anthraquinone (P. F. 272°). La portion insoluble dans le xylène, exclusivement minérale, est constituée par de l'alumine.

La dissolution filtrée est additionnée d'un excès de lessive de soude à 30 pour 100. Il y a d'abord formation d'un précipité verdâtre qui, lorsqu'on continue à ajouter de la soude, se transforme en une laque aluminique d'un magnifique bleu-violet. Lorsque la réaction du liquide est nettement alcaline, il y a deux couches :

1° Une couche inférieure aqueuse, claire, qui, par éva-

poration, a donné un résidu ne contenant pas de substances organiques;

2° Une couche supérieure, consistant en diméthylaniline qui tient en suspension le produit de la réaction. On ajoute à la couche supérieure son volume d'alcool méthylique et on laisse reposer pendant 12 heures. Il y a précipitation d'une substance jaune verdâtre, qui est filtrée, lavée avec un peu d'alcool méthylique, et séchée dans le vide.

Substance A, filtratum B :

A. 40^g d'antraquinone ont donné 32^g de substance A. 22^g de ce produit brut sont traités par 270^{cm³} d'acétone à l'ébullition.

Solution cétonique α , résidu insoluble β :

β . Le poids de β est de 19^g,5.

On extrait ces 19^g,5 par 80^{cm³} de chloroforme à l'ébullition.

La solution chloroformique est rouge à fluorescence verte (β_1).

Il reste un résidu insoluble dans le chloroforme β_2 .

β_1 est additionné de trois fois son volume de ligroïne, et donne de petits prismes jaune clair, qu'on filtre. On les dissout de nouveau dans le chloroforme et on les soumet à une précipitation fractionnée par la ligroïne. La première fraction, consistant en prismes jaune-brun, fond à 255°-258°. En répétant plusieurs fois cette opération, on amène le point de fusion à 275°-277°.

On fait cristalliser encore deux fois dans le xylène bouillant (les solutions à chaud ont primitivement une coloration vert sale, puis sont jaunes), et l'on obtient ainsi 4^g d'un corps, constitué par de petits prismes jaunes, fondant à 276°-278° dans un bain préalablement chauffé à 250°, se dissolvant dans le benzène et le xylène, avec une légère fluorescence verte, un peu solubles dans l'acétone, insolubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

L'analyse de la substance, séchée à l'étuve à 130°, nous a donné les résultats suivants :

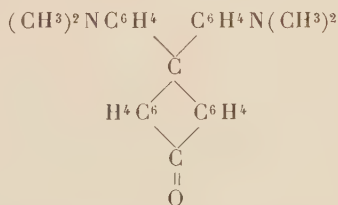
Dosage de carbone et d'hydrogène :

	I.	II.
Substance.	0,2096	0,1978
CO ²	0,6407	0,6040
H ² O.	0,1170	0,1120

Dosage d'azote :

Substance.	0,1578	Azote à 16° sous 754 ^{mm} .. 8cm ³		
	Trouvé.			Calculé
	I. II. III.			pour
				C ³⁰ H ²⁸ ON ² .
C pour 100...	83,36	83,28		83,33
H » ...	6,24	6,33		6,48
N » ...			6,43	6,48

Ce corps est identique à celui qu'avaient obtenu MM. Haller et Guyot ⁽¹⁾ dans l'action de la diméthylaniline sur le chlorure d'anthraquinone, en présence de chlorure d'aluminium. C'est la tétraméthyldiamidodiphénylanthrone. Sa constitution est représentée par la formule suivante :



La portion β_2 insoluble, dans le chloroforme, pèse 8^g,5; elle est peu soluble dans le xylène, ainsi que dans l'acide acétique. On la purifie par cristallisation dans le pseudo-

(¹) *Comptes rendus*, t. CXXXVI, p. 535; *Bull.*, t. XXIX, p. 459.

cumène, qui donne des aiguilles jaune vif, fondant à 234° dans un bain préalablement chauffé à 200° . Le point de fusion reste constant par cristallisation ultérieure dans l'alcool amylique, où le corps est peu soluble.

Cristallisé dans la pyridine, le point de fusion s'élève à 260° ; le corps semble s'y altérer.

L'analyse a donné les résultats suivants (substance cristallisée dans le pseudocumène et séchée à 130° à l'étuve) :

	I.	II.
Substance.....	0,1909	0,2020
CO ₂	0,5755	0,6067
H ² O.....	0,1059	0,1117

	Trouvé.	
	I.	II.
C pour 100.....	81,93	81,91
H » 	6,20	6,18

Par deux nouvelles cristallisations dans le pseudocumène, nous avons obtenu, sans qu'il y ait eu variation dans le point de fusion, les résultats suivants :

Substance.....	0,1874
CO ₂	0,5600
H ² O.....	0,0654
	Trouvé.
C pour 100.....	80,24
H » 	5,77

Mais, si l'on fait recristalliser trois fois de suite dans la diméthylaniline la même substance (elle y donne d'abord des solutions vertes virant par échauffement au rouge avec forte fluorescence verte), puis encore deux fois dans la pyridine, on obtient des aiguilles jaunes, de point de fusion constant 258° - 259° , se dissolvant en rouge carmin dans l'acide sulfurique concentré, comme tous les oxanthranols, et donnant à l'analyse les résultats suivants :

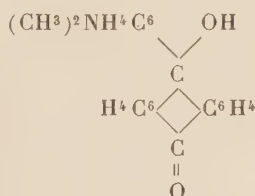
Substance.....	0,1900
CO ²	0,5589
H ² O.....	0,1039

Dosage d'azote :

Substance.....	0,2475
N à 16°.....	9 ^{cm} ³ ,1

	Trouvé.	Calculé pour C ²² H ¹⁹ O ² N.
C pour 100.....	80,22	80,24
H »	5,97	5,77
N »	4,2	4,25

Par ses caractères extérieurs et son analyse, cette substance semble être identique avec le diméthylamidophényloxanthranol

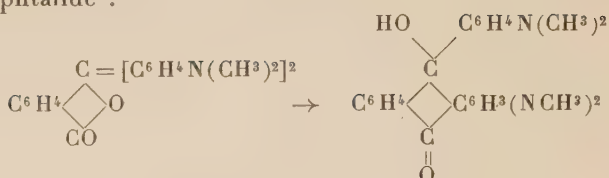


Ce corps se forme en très petite quantité dans l'action de la diméthylaniline sur le chlorure d'anthraquinone en présence de chlorure d'aluminium. MM. Haller et Guyot ⁽¹⁾ avaient déjà signalé sa présence dans les eaux mères de la tétraméthyldiamidodiphénylanthrone. Il constitue en quelque sorte l'homologue inférieur du tétraméthyldiamidophényloxanthranol préparé par MM. Haller et Guyot ⁽²⁾ en partant de la tétraméthyldiamidodiphé-

⁽¹⁾ *Bull.*, t. XXIX, p. 459.

⁽²⁾ *Bull.*, t. XXV, p. 320.

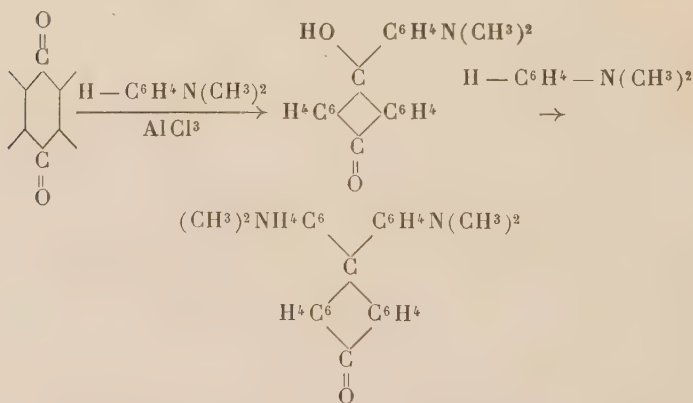
nylphthalide :



La solution cétonique β a fourni encore une petite quantité du mélange oxanthranol et anthrone accompagné de violet de Paris.

Il en a été de même du filtratum B qui, entraîné à la vapeur d'eau, a donné à côté de produits résineux un mélange d'où nous avons pu difficilement retirer de la tétraméthyldiamidodiphénylanthrone, et très peu d'oxanthranol correspondant.

En résumé, il semble que pour le cas de l'anthraquinone, et dans les conditions où nous nous sommes placés, un seul des groupes carbonyles ait réagi avec la diméthylaniline, en présence de chlorure d'aluminium. La première phase de la réaction est certainement la formation de l'oxanthranol, qui, suivant une réaction connue ⁽¹⁾, se combine à l'excès de diméthylaniline, avec élimination d'eau, pour donner une diarylanthrone



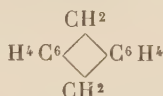
(¹) GUYOT et STERLING, *Comptes rendus*, t. CXXXVIII, p. 211.

QUATRIÈME PARTIE.

Sur quelques réactions du dihydrure d'anthracène-9.10.

Le groupement CH^2 du diphenylméthane présente une faible réactivité. Nous avons vu dans l'anthrone combien cette réactivité était relevée par la présence d'un carbonyle en position para. Nous nous sommes proposé de voir quelle serait l'influence d'un second groupe méthylénique en position para, par rapport au premier.

Nous nous sommes adressés dans ce but au dihydrure d'anthracène-9.10 :



Ce corps a été préparé par la méthode de Bamberger et Lodter⁽¹⁾, qui permet de l'obtenir rapidement et avec de très bons rendements. Elle consiste à réduire l'anthracène au moyen du sodium et de l'alcool amylique.

L'expérience a montré qu'il se montrait extrêmement peu apte à entrer en réaction.

En présence de pyridine et de pipéridine, il ne réagit pas avec les aldéhydes. Il ne réagit ni avec le chlorure de benzyldène, ni avec le phénylchloroforme, ni avec le chlorure de phtalyle, dans les conditions de réaction de l'anthrone.

Chauffé avec du soufre à 150°, il perd simplement 2^{at} d'hydrogène pour redonner de l'anthracène. Avec le bromé, on n'obtient que le dibromanthracène-9.10, déjà connu⁽²⁾.

(¹) *Ber.*, t. XX, p. 3073.

(²) *Ann.*, t. CCXXVIII, p. 255.

L'action du chlorure de benzophénone sur le dihydrure d'anthracène a donné des résultats plus intéressants. A haute température, il y a réaction, avec dégagement de gaz chlorhydrique.

On fond, au bain de paraffine, 5^g,4 de dihydrure d'anthracène (P. F. 104°-105°), et l'on élève peu à peu la température du bain. A 150°, on ajoute par petites portions 13^g,5 de chlorure de benzophénone. Vers 200°, on voit se condenser sur les parois du tube quelques gouttes de liquide à forte odeur de chlorure de benzoyle; en même temps, commence un dégagement régulier de gaz chlorhydrique. On chauffe entre 240°-245° pendant 2 heures 30 minutes; le dégagement gazeux a alors presque complètement disparu; les parois du tube présentent une légère fluorescence violette.

On coule le produit de la fusion dans une capsule en porcelaine, où il se solidifie complètement en une masse cristalline brune. On la pulvérise, et l'on perçoit alors une légère odeur de chlorure de benzoyle, dont nous n'avons pu expliquer l'origine.

On extrait avec 150^{cm³} d'éther environ jusqu'à ce que l'éther, qui au début passe avec une coloration brun foncé, soit incolore. La solution étherée brun foncé, évaporée au bain-marie, donne une substance résineuse, d'où nous avons pu extraire par l'acide acétique quelques cristaux d'anthracène fusibles à 210°-211°. (L'anthracène pur fond à 213°.)

Le résidu insoluble dans l'éther, dont le poids est de 7^g,5, est traité à chaud par 40^{cm³}-45^{cm³} d'acide acétique. L'acide acétique laisse un résidu insoluble, et entraîne en dissolution de l'anthracène (poids = 1^g,7 environ).

Le résidu insoluble dans l'acide acétique est lavé de nouveau à l'éther (poids = 5^g,2). On purifie par cristallisations répétées dans le xylène (où la substance est peu soluble, même à chaud). Les solutions dans le xylène sont

incolores avec *très légère* fluorescence bleue⁽¹⁾. Le produit se dépose en aiguilles blanches solubles dans le nitrobenzène, le bromure d'éthylène, l'anhydride acétique, très peu solubles dans l'alcool amylique, solubles dans le chloroforme, et se reprecipitant en fines aiguilles par addition d'éther de pétrole. La substance donne avec l'acide sulfurique concentré une coloration verte; elle fond à 305° en un liquide incolore.

L'analyse du produit, séché à 140° à l'étuve, a donné les résultats suivants (la substance est très difficile à brûler) :

	I.	II.	III.
Substance.....	0,1345	0,1360	0,1343
CO ²	0,4653	0,4678	0,4630
H ² O.....	0,0675	0,0665	0,0659

	Trouvé.			Calculé pour C ⁴⁰ H ²⁸ .
	I.	II.	III.	
C pour 100...	94,35	93,81	94,00	94,48
H » ...	5,61	5,47	5,49	5,52

Le poids moléculaire déterminé par ébullioscopie dans le bromure d'éthylène, où la substance est facilement soluble, a donné les résultats suivants :

Dissolvant = 56 ⁸ ,65	Substance = 0,4045	$\Delta = 0^{\circ},09$
		Calculé pour C ⁴⁰ H ²⁸ .
Trouvé.		M = 508
M = 511		

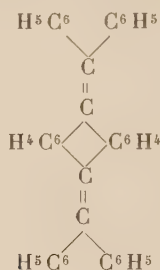
Ce corps semble être identique à celui obtenu par Staudinger⁽²⁾, dans l'action du diphenylcétène sur l'anthraquinone.

Son mode de préparation, son analyse et la détermina-

(¹) Cette fluorescence bleue persiste même après de nombreuses cristallisations. Il est toutefois possible qu'elle soit due à la présence de traces minimes d'anthracène qui n'ont pas été éliminées par la purification.

(²) Ber., t. XLI, p. 1355.

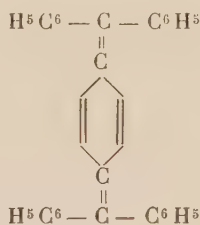
tion du poids moléculaire lui assignent comme formule :



C'est le tétraphénylanthraquinodiméthane ou tétraphénylanthraxylène.

Il constitue un nouveau terme de la série des anthraquinodiméthes, qui est fluorescent comme le diisoamylidène-anthracène de Jungerman ⁽¹⁾ et comme le diphénylanthraquinodiméthane symétrique de Lippmann et Fritsch ⁽²⁾.

D'autre part, il constitue dans la série anthracénique l'homologue du tétraphénylxylylène, ou tétraphénylquinodiméthane obtenu par Thiele et Balhorn ⁽³⁾ dans la série benzénique :



Ce dernier est aussi fluorescent, mais il présente avec notre dérivé anthracénique la différence d'être fortement coloré en rouge.

Un essai de synthèse de la substance en présence de quinoléine ne nous a pas donné de bons résultats.

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

⁽³⁾ *Ber.*, t. XXXVII, p. 1463. — Voir aussi TSCHITSCHIBABIN, *Ber.*, t. XLI, p. 2770.

La faible solubilité de ce corps dans l'alcool amylique ne nous a pas permis de le réduire par l'alcool amylique et le sodium. Nous avons utilisé pour la réduction l'alcool benzylique et le sodium.

On dissout 3^g de quinodiméthane dans 50^{cm}³ d'alcool benzylique à l'ébullition, et, à la liqueur maintenue bouillante, on ajoute 0^g,8 de sodium en petits fragments. On laisse refroidir, on verse dans un excès d'alcool méthylique, il se sépare de petites aiguilles blanches, et la liqueur prend une intense fluorescence violette. On purifie la substance par cristallisations dans le xylène, où elle se dissout avec une forte fluorescence violette.

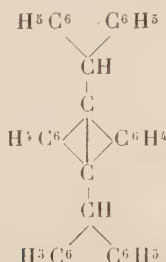
Dans l'acide sulfurique il y a, à froid, coloration jaune avec forte fluorescence violette; à chaud, coloration verte provenant probablement de la formation de quinodiméthane par oxydation.

Le point de fusion est situé au-dessus de 320°.

Analyse.

Substance.....		0,1428
CO ²		0,4925
H ² O.....		0,0749
		Calculé
	Trouvé.	pour C ⁴⁰ H ³⁰ .
C pour 100.....	94,07	94,11
H » 	5,86	5,89

On peut attribuer à ce corps la formule de constitution



soit le dihydrotétraphénylanthraquinodiméthane.

CONCLUSIONS

De nos expériences, nous pouvons tirer tout d'abord les conclusions générales suivantes, relatives aux questions que nous nous étions posées en premier lieu :

1° Les dérivés monomoléculaires de la méthylèneanthrone sont colorés.

La benzylidèneanthrone, l'anisylidèneanthrone, la *m*-nitrobenzylidèneanthrone, la phtalylidèneanthrone sont colorées en jaune.

L'oxyanthrylméthylèneanthrone est rouge.

Si à l'état solide l'anthrafuchsonne est incolore, cela tient probablement à son état polymoléculaire. L'anthrafuchsonne monomoléculaire semble devoir être rouge.

La dianthraquinone qui se rattache aux dérivés de la méthylèneanthrone est jaune.

Deux points restent encore inexpliqués :

α . La chlorophénylméthylèneanthrone est incolore. La très petite quantité de substance que nous avons eue en main ne nous a pas permis encore d'en déterminer la grandeur moléculaire.

β . Le tétraphénylanthraquinodiméthane est incolore, bien que monomoléculaire. Ce fait est en opposition avec la coloration intense du dérivé benzénique correspondant. Il faudrait peut-être voir là une analogie avec la différence de coloration qui existe entre la quinone d'une part, l'anthraquinone, et la β -méthylanthraquinone d'autre part, fait que nous avons signalé dès le début.

2° La benzylidèneanthrone et ses homologues, la phtalylidèneanthrone, le tétraphénylanthraquinodiméthane sont fluorescents. Leur constitution les rattache incontestablement à l'anthraquinone.

Le benzyloxanthranol, le diméthylamidobenzyloxan-

thranol sont également fluorescents. Ce sont des dérivés du dihydruure d'anthracène.

La liaison entre les carbones 9 et 10 de l'anthracène ne constitue donc pas la condition indispensable à la fluorescence dans la série anthracénique.

Il n'en est pas moins vrai qu'au point de vue quantitatif les dérivés de l'anthracène lui-même ont une fluorescence (bleue ou violette) infiniment plus intense que les dérivés de l'antraquinone ou du dihydruure d'anthracène. Il suffit pour s'en convaincre de comparer par exemple la fluorescence très faible du tétraphénylanthraquinodiméthane avec la fluorescence extrêmement intense du dihydrotétraphénylanthraquinodiméthane.

Là encore nous trouvons une différence, tout au moins quantitative, avec les composés de la série benzénique. Le tétraphénylquinodiméthane et les composés analogues obtenus par Tschitschibabin ⁽¹⁾ sont fortement fluorescents.

Passant aux conclusions plus spéciales de nos recherches :

Nous avons dans la première Partie préparé au moyen de la réaction de Grignard :

Le benzyloxanthranol ;

Le 9.9'-dibenzyl-10.10'-dihydroanthracène (en très petite quantité).

L'étude de l'anthranol, à laquelle est consacrée la seconde Partie, nous a donné les dérivés suivants :

Le benzoylanthranol ;

La benzylidéneanthrone ou phénylméthylèneanthrone ;

L'anisylidéneanthrone ou méthoxyméthylèneanthrone ;

La *m*-nitrophénylméthylèneanthrone ;

L'antrafuchsone ou diphénylméthylèneanthrone ;

La β -méthylantrafuchsone ;

(¹) *Loc. cit.*

L'acétoxyanthryldiphénylméthane;

La phtalylidèneanthrone;

L'oxyanthrylméthylèneanthrone.

Des dérivés avec les arylamines, que l'on peut provisoirement considérer comme :

La phénylanthramine;

L' α -naphtylanthramine;

La β -naphtylanthramine.

Avec le pentachlorure de phosphore, nous avons obtenu un composé, auquel nous assignons, sous toutes réserves, la constitution du dioxanthranol.

L'oxydation de la dianthrone nous a enfin donné la dianthraquinone.

Le phénylchloroforme nous a fourni la dichlorobenzylanthrone et ultérieurement la chlorophénylméthylèneanthrone.

Si le benzoylanthranol (et peut-être aussi les arylanthramines) se rattache à la forme éolique de l'anthranol, dans tous les autres dérivés les 2^{at} d'hydrogène du groupe CH² de l'anthrone ont réagi simultanément. Ce fait vient, après les synthèses de dialcoyl et de diarylanthrones, confirmer la tautomérie de l'anthranol.

Il semblerait même, malgré nos nombreux échecs, que l'anthranol doive plutôt se comporter comme anthrone. Rappelons qu'il n'est pas entré en réaction avec le réactif classique du groupement hydroxylé, l'isocyanate de phényle.

Nous serons plus réservé relativement aux conclusions que l'on peut tirer de l'influence du dissolvant sur la tautomérie de l'anthrone.

Nous l'avons vue, en solution dans la pyridine, réagir à la fois, sous forme éolique, vis-à-vis du chlorure de benzoyle, et, sous forme cétonique, en présence des aldéhydes.

Elle s'est comportée comme anthrone en dissolution dans des liquides non ionisants comme le xylène (anthra-

fuchsone) ou le toluène, et en présence de potasse alcoolique (action du chloroforme).

Dans la troisième Partie de notre travail, l'action de la diméthylaniline sur l'anthraquinone en présence de chlorure d'aluminium nous a donné :

Le diméthylamidophényloxanthranol ;

La tétraméthyldiamidodiphénylanthrone.

Enfin la quatrième Partie de nos recherches, consacrée au dihydrure d'anthracène-9.10, nous a permis de préparer :

Le tétraphénylanthraquinodiméthane ;

Le dihydrotétraphénylanthraquinodiméthane.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 décembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 décembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

La fluorescence.

Vu et approuvé :

Paris, le 21 décembre 1909.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 21 décembre 1909.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS,
44613 Quai des Grands-Augustins, 55.
